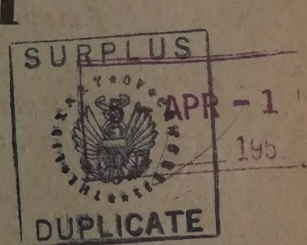
АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ТОМ XXX



6

ВЫПУСК

ИЮНЬ
1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ПРОСТЕЙШИХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

С. И. Попель и О. А. Есин

Хотя поверхностное натяжение (σ) расплавленных окислов и силикатов представляет существенный интерес для металлургии [1—3], а также для других отраслей промышленности [4—6], оно исследовано недостаточно.

Опубликованы лишь три работы по экспериментальному определению σ. В одной из них [7] изучалось влияние различных компонентов (SiO_2, P_2O_5, CaO и др.) на поверхностное натяжение закиси железа и измерялось σ некоторых трехкомпонентных силикатов. В другой [8] для ряда двойных систем (FeO — SiO_2, MnO — SiO_2 и др.) исследовалась зависимость поверхностного натяжения от состава и определялся его температурный коэффициент. В обеих работах использовался метод отрыва кольца и для системы FeO — SiO_2 были получены результаты, хорошо согласующиеся между собой.

В третьей работе [9] применялся другой метод, а именно: максимального давления при образовании пузырьков. Полученные в ней результаты в ряде случаев сильно отличаются от предыдущих (иногда на 120 *эрг/см*^{2}). Причины этих расхождений неясны. Возможно, что они связаны с недостатками методики * или с капиллярной активностью Fe_2O_3 [9]. К сожалению, все упомянутые авторы не приводят содержания трехвалентного железа в шлаках. Поэтому как возможность применения метода максимального давления в пузырьках, так и гипотеза о капиллярной активности нуждаются в экспериментальной проверке.

В данной работе методом максимального давления изучалось влияние Fe_2O_3 и других окислов на поверхностное натяжение закиси железа, а также измерялось σ ряда силикатных систем.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Метод максимального давления при образовании пузырьков является сравнительно простым и позволяет получить достоверные результаты. Поэтому он широко используется для определений σ как при низких, так и при высоких температурах. В частности, методом максимального давления измерено поверхностное натяжение большинства металлов и металлических сплавов (см., например, [11]). Его неоднократно применяли для определения σ расплавленных солей [12, 13]. В связи с тем, что для металлургических шлаков наблюдался большой разброс точек, нами проверялось влияние некоторых факторов на точность результатов. Опыты проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1.

Тигли и капилляры готовились из технически чистого железа. Капилляры сочленялись со стальной трубкой, имеющей внутренний диаметр 4 *мм*. Регулировка глубины их погружения в расплав, достигающая 0,02 *мм*, осуществлялась микрометрическим винтом *5*. Центрирование капилляра относительно оси тигля производилось при помощи поворотной консоли *13*, снабженной салазками. Давление газа измерялось U-образным манометром, заполненным водой. Тигель с исследуемым сплавом помещался в криптоловую печь. Температура расплава определялась отградуированным оптическим пирометром.

Опробование методики сводилось к выяснению влияния температуры, природы газа и степени его очистки, размеров капилляра и скорости выдавливания пузырьков на получаемые результаты.

Зависимость поверхностного натяжения шлаков от температуры изучалась Кингом [8], причем оказалось, что $d\sigma/dT$ обычно менее 0,1 *эрг/см*^{2}*град*. Нами проверено влияние температуры на трех сплавах. Опыты показали (рис. 2), что изменение температуры в пределах 100° почти не отражается на величине максимального

* Тем более, что метод максимального давления в пузырьках, примененный к измерению поверхностного натяжения производственных шлаков [10], давал большой разброс точек.

давления (Δh). Только при температурах, близких к линии ликвидуса, наблюдается заметное повышение максимального давления, которое обусловлено, повидимому, кристаллизацией. Наряду с повышенными значениями при этом имеют место большие расхождения Δh *. Поэтому при определениях σ создавали достаточный перегрев расплава.

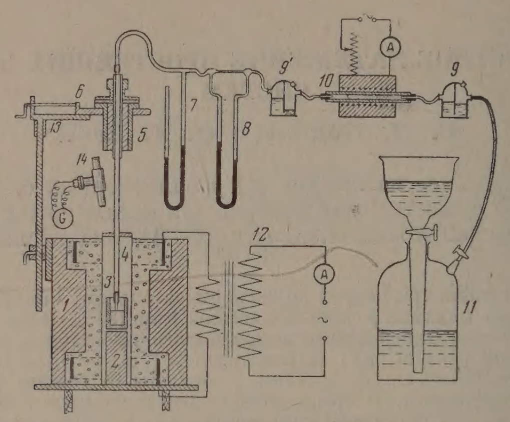


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* — криптоловая печь; *2* — подставка; *3* — тигель с расплавом; *4* — трубка с капилляром; *5* — приспособление для подъема и опускания трубки; *6* — салазки; *7* — манометр; *8* — реометр; *9* — колонка со щелочным раствором пирогаллола; *9'* — колонка с концентрированной серной кислотой; *10* — трубчатая печь с медной стружкой; *11* — газометр; *12* — силовой трансформатор; *13* — стойка; *14* — оптический пирометр

Чтобы выявить необходимую степень очистки газа, было проведено две серии опытов. В одной из них применялся азот, предварительно очищенный от кислорода пропусканием через щелочной раствор пирогаллола и медную стружку при 700° С, а затем осушенный концентрированной серной кислотой (рис. 1); в другой — аргон, тщательно очищенный от кислорода и осушенный пятиокисью фосфора. Измерялось поверхностное натяжение закиси железа, а также сплавов FeO — SiO_2. Опыты показали, что для данного расплава значения σ, определенные с применением аргона и азота, практически не различаются. Поэтому в дальнейшем для выдавливания пузырьков использовался очищенный азот.

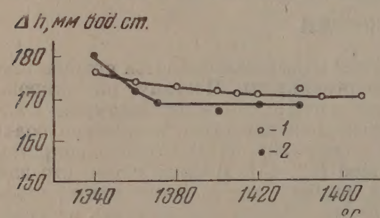


Рис. 2. Зависимость максимального давления при образовании пузырька от температуры в системе FeO—Fe_2O_3: *1*—7,25 мол.% Fe_2O_3; *2*—6 мол.% Fe_2O_3

Замена азота воздухом приводит к пониженным значениям поверхностного натяжения, что не всегда учитывается [10].

Азот поступал с небольшой скоростью, при которой появлялось несколько пузырьков в минуту. Изменение ее в сравнительно широких пределах не отражалось заметно на максимальном давлении.

Наиболее существенный источник ошибок связан с выбором капилляров. Нами опробованы тонкостенные иглы от шприца, а также капилляры, выточенные из железа с толщиною стенок l от 0,6 до 1,1 *мм*. Длина всех капилляров была практически одинакова (40 *мм*), а внутренний диаметр d менялся от 0,7 до 2,2 *мм*. Некоторые результаты опытов представлены в табл. 1.

* Этим, видимо, объясняется большой разброс точек в работах Л. Ростовцева [10], применившего водяное охлаждение для трубки с капилляром.

Таблица 1

Значения поверхностного натяжения сплавов, полученных с применением различных капилляров

Капилляры			№	1	2	3	4	5	6
			d, мм *l, мм*	0,692 0,154	1,400 1,100	0,746 0,145	0,720 0,136	1,42 1,05	1,40 0,80
Составы сплавов в вес. %			σ, *эрг/см²*						
FeO	Fe_2O_3	SiO_2							
71,1	7,50	21,7	—	440	422	—	—	—	—
79,5	10,7	8,7	—	—	—	462	453	442	440

Из этих данных следует, что при замене одного капилляра другим наблюдаются некоторые расхождения в результатах. Даже при использовании тонкостенных капилляров близкого радиуса с хорошо обработанным торцевым срезом (см. табл. 1, капилляры 3 и 4) расхождения достигают 2%. В других случаях ошибка в измерениях возрастает до 4%. Тонкостенные капилляры (иглы) при температурах выше 1300° быстро выходили из строя. В дальнейших измерениях применялись примерно одинаковые капилляры, имеющие внутренний диаметр 1,4 *мм* и толщину стенок около 1 *мм*. Уменьшение последней до 0,6 *мм* практически не сказывалось на значениях σ.

Шлаки готовились из химически чистых реактивов. Сплавление их осуществлялось в железных тиглях. При всех измерениях капилляры предварительно градуировались по дистиллированной воде.

Оценка погрешностей, вносимых применением капилляров с конечной толщиной стенки, их градуировкой, неточностью в измерениях температуры, скорости выдавливания пузырьков, а также глубины погружения капилляров, показала, что общая ошибка проведенных измерений не превосходит 6%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ *

Система $FeO — Fe_2O_3$. Сплавление окиси железа и закисного щавелевокислого железа производилось в атмосфере азота. При этом концентрация Fe_2O_3 в пробах после опыта составляла от 2,9 до 8,6 мол. %. В расплавах она была, повидимому, несколько ниже, так как при охлаждении имело место разложение вюстита на Fe_3O_4 и металлическое железо. (Содержание последнего в застывших сплавах составляло 0,3—1,5 вес. %.) Результаты измерений представлены на рис. 3, из которого следует, что поверхностное натяжение закиси железа (содержащей около 3% Fe_2O_3) составляет в среднем 590 *эрг/см²*. При повышении концентрации трехвалентного железа оно закономерно понижается, что непосредственно подтверждает капиллярную активность Fe_2O_3. По зависимости поверхностного натяжения от состава была рассчитана адсорбция Fe_2O_3 (Г) при помощи уравнения Гиббса. Значения активностей компо-

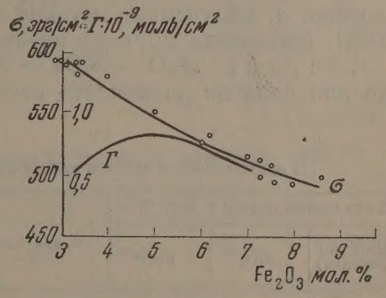


Рис. 3. Поверхностное натяжение и адсорбция в системе $FeO — Fe_2O_3$

* Опыты проводились с участием А. М. Моксунова.

нентов для изученных составов близки к концентрациям [14]. Результаты расчета представлены на рис. 3, из которого видно, что максимальное значение избыточной поверхностной концентрации Fe_2O_3 составляет $0{,}8 \cdot 10^{-9}$ *моль/см²*. Она имеет тот же порядок, что и адсорбция в расплавленных хлоридах [13].

Система $FeO - SiO_2 - Fe_2O_3$. Шлаки этой системы получали сплавлением окиси железа и кварца. Составы их после опыта и значения поверхностного натяжения приведены в табл. 2

Таблица 2

Поверхностное натяжение сплавов $FeO—SiO—Fe_2O_3$ при 1340—1400 °C

Химический состав в вес. %			σ, *эрг/см²*	Химический состав в вес. %			σ, *эрг/см²*
FeO	Fe_2O_3	SiO_2		FeO	Fe_2O_3	SiO_2	
93,7	6,3	—	590	74,3	12,2	13,3	433
92,2	7,8	—	590	74,2	8,5	17,4	452
91,9	8,1	—	568	73,0	12,7	14,3	430
89,6	10,4	—	550	70,9	11,4	17,7	413
87,2	12,8	—	525	70,7	8,4	21,6	452
84,9	15,1	—	506, 490	69,6	9,9	21,6	440
80,8	12,5	6,7	484	68,2	10,1	21,7	411
78,3	15,0	7,7	472	67,0	9,4	23,6	442
77,5	15,6	7,18	475	67,6	7,4	24,9	412
79,5	10,7	8,7	442	66,8	8,2	25,0	413, 424
79,3	13,0	7,7	440	65,9	7,6	26,5	428
				64,7	4,8	30,5	403

Из нее вытекает, что с понижением концентрации закиси железа поверхностное натяжение убывает. Это согласуется с данными других исследователей [7, 8].

Для выявления капиллярной активности трехвалентного железа в системе $FeO - SiO_2 - Fe_2O_3$ в ряде опытов после измерения поверхностного натяжения в расплав вводили небольшие количества графитовой пыли, σ расплава заметно повышалось (табл. 2). В пробах при одном и том же содержании SiO_2 (21,6%) поверхностное натяжение возрастает по мере понижения концентрации окиси железа. Точнее установить причины расхождения значений σ не представляется возможным из-за отсутствия данных по содержанию трехвалентного железа в цитируемых исследованиях [7—9].

Как видно из приведенных данных, при низком содержании Fe_2O_3 значения σ, полученные методом пузырьков, не превосходят заметно величин, найденных другими авторами по отрыву кольца.

Система $MnO - SiO_2 - FeO$. Значения поверхностного натяжения для сплавов различного состава представлены в табл. 3

Таблица 3

Поверхностное натяжение сплавов $MnO—SiO_2—FeO$ при 1400 °C

Химический состав в вес. %			σ, *эрг/см²*	Химический состав в вес. %			σ, *эрг/см²*
MnO (по разности)	SiO_2	FeO*		MnO (по разности)	SiO_2	FeO*	
58,9	19,8	21,3	517	50,0	36,8	13,2	460
65,0	20,5	14,5	500	51,4	37,4	11,2	435
54,6	27,8	17,6	475	41,7	36,8	21,5	400
58,2	29,0	12,8	476	45,0	42,5	12,5	400
51,1	33,9	15,0	474	30,9	45,4	23,7	403
52,0	36,0	12,0	444				

* FeO поступала из железного тигля.

Из приведенных результатов видно, что с повышением содержания двуокиси кремния поверхностное натяжение закономерно понижается. При сопоставлении значений, полученных нами, с данными Кинга [8], видно, что в пределах точности измерений результаты, полученные двумя независимыми методами, совпадают между собой (рис. 4). Экстраполируя прямую до концентрации SiO_2, равной нулю, и пренебрегая влиянием температуры, можно оценить поверхностное натяжение закиси марганца. Оно равно 595 *эрг/см*^{2}, т. е. практически такое же, как у FeO.

Подобная экстраполяция до другого компонента, т. е. до чистой окиси кремния, недопустима, так как в системе возможно расслаивание, нарушающее прямолинейную зависимость «σ — состав».

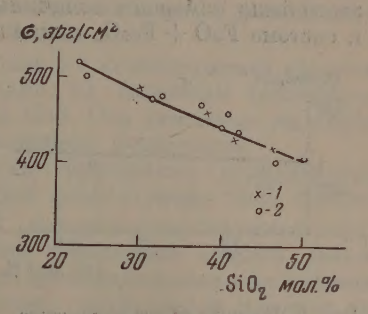


Рис. 4. Влияние SiO_2 на поверхностное натяжение закиси марганца. *1* — данные Кинга; *2* — наши данные

Система FeO — CaO — Fe_2O_3. Значения поверхностного натяжения для сплавов различного состава помещены в табл. 4.

Из таблицы следует, что введение небольших количеств окиси кальция приводит к заметному понижению поверхностного натяжения. При содержаниях CaO, достигающих 10 мол. %, наблюдается слабая тенденция к возрастанию σ. При концентрации окиси кальция, превосходящей 15%, незначительные изменения в температуре или составах сплавов вызывают существенное расхождение в результатах (от 420 до 500 *эрг/см*^{2} и более). Можно предположить, что при этом в поверхностном слое имеется

Таблица 4

Поверхностное натяжение сплавов FeO—CaO—Fe_2O_3 при 1350—1400 °C

Концентрация в вес. %			σ, *эрг/см*^{2}	Концентрация в вес. %			σ, *эрг/см*^{2}
FeO	CaO	Fe_2O_3		FeO	CaO	Fe_2O_3	
89,6	—	10,4	550	76,9	3,9	16,4	448
87,2	—	12,8	525	70,6	4,0	24,5	427, 433
84,9	—	15,1	506, 490	73,9	5,0	22,1	450
84,0	1,0	14,8	480	67,3	6,6	23,2	460, 441
87,8	2,7	11,3	440	73,1	7,4	15,6	470
82,9	3,0	10,8	460				

Таблица 5

Поверхностное натяжение сплавов FeO—Na_2O—Fe_2O_3 при 1300—1400 °C

Концентрация в вес. %			σ, *эрг/см*^{2}	Концентрация в вес. %			σ, *эрг/см*^{2}
FeO	Fe_2O_3	Na_2O		FeO	Fe_2O_3	Na_2O	
Не определ.		1,5	480	67,9	22,0	10,1	352
»	»	2,5	455	59,1	29,2	11,7	380
»	»	5,0	430	60,1	28,0	11,9	376
73,1	18,2	8,7	392	63,4	24,2	12,4	362
68,8	21,9	9,3	374	62,2	23,9	13,9	375
64,4	26,2	9,4	378	55,8	29,5	14,7	350
64,2	26,2	9,6	381				

достаточно высокая концентрация катионов Ca^{2+} и анионов $Fe_xO_y^{z-}$, в связи с чем он становится более тугоплавким. С железными же тиглями и капиллярами не удается создать необходимого перегрева.

Система $FeO - Na_2O - Fe_2O_3$. Можно ожидать, что введение в расплав слабого катиона Na^+ ($r = 0{,}99$ Å) вместо Ca^{2+} ($r = 1{,}06$ Å) обусловит еще более сильное понижение поверхностного натяжения. Для проверки этого были измерены величины σ ряда сплавов, полученных добавлением к системе $FeO + Fe_2O_3$ окиси натрия. Величины поверхностного натяжения их представлены в табл. 5.

Из приведенных данных видно, что повышение содержания Na_2O существенно понижает поверхностное натяжение, что доказывает капиллярную активность окиси натрия в закиси железа.

В системе $CaO - FeO - SiO_2$ изучались сплавы, близкие по составу к ортосиликатам. В них заменялась закись железа на окись кальция. Результаты измерений, представленные на рис. 5, позволяют заключить, что такая замена не приводит к существенному изменению σ. Лишь при небольших концентрациях окиси кальция наблюдается слабая тенденция к понижению поверхностного натяжения.

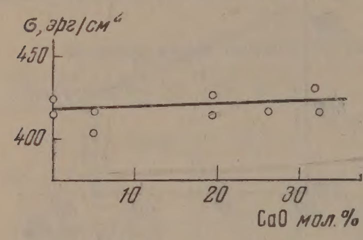


Рис. 5. Поверхностное натяжение в системе $CaO—FeO—SiO_2$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изученные расплавы в первом приближении можно рассматривать как ионные жидкости, хотя в них, несомненно, имеются элементы гомеополярной связи, а также «свободные» электроны [15—17]. Особенно значительна концентрация свободных электронов в расплавах, богатых закисью железа и марганца, поэтому кинетическая энергия электронов в какой-то мере сказывается на величине σ. Вопрос о роли свободных электронов в поверхностном натяжении остается дискуссионным даже для металлов (см., например, [11]). Поэтому все изученные расплавы, в том числе и богатые FeO и MnO, ниже рассматриваются как ионные жидкости.

В ионных же соединениях, как известно [18], основную роль в поверхностном натяжении играет избыточная потенциальная энергия ионов, расположенных в граничном слое. Если в закиси железа каждый анион O^{2-} окружен катионами Fe^{2+} и имеет симметричное распределение валентных электронов вокруг ядра, то при замене некоторых катионов Fe^{2+} на Fe^{3+}* электронное облако вокруг O^{2-} деформируется, смещаясь к Fe^{3+}. В результате этого связь кислорода с Fe^{2+} несколько ослабнет, и при наличии в расплаве ионов Fe^{2+}, Fe^{3+} и O^{2-} образуются группы более прочно взаимодействующих ионов трехвалентного железа и кислорода. Связь их с двухвалентным железом (осуществляемая через кислород) оказывается слабее, чем в чистой FeO. Вследствие этого такие группы (которые можно уподобить сложным анионам $Fe_xO_y^{z-}$) будут вытесняться в поверхностный слой. Адсорбция же их в поверхностном слое ослабляет его связь с расплавом и тем самым обуславливает понижение поверхностного натяжения (рис. 3).

Кремний еще в большей мере, чем Fe^{3+}, склонен к образованию комплексных ионов (связи Si — O считаются на 50% гомеополярными [20]), которые в данном случае имеют небольшой обобщенный момент, поэтому он также должен понижать поверхностное натяжение закиси железа.

* В первом приближении прочность связи можно характеризовать обобщенным моментом [19] $m = -ze/r$, где z — валентность, e — элементарный заряд, r — кристаллографический радиус иона.

Добавление SiO_2 вызывает лишь слабое понижение σ Это позволяет заключить, что капиллярная активность кремнекислородных анионов в этих расплавах близка к активности $Fe_xO_y^{z-}$. Более того, при содержании в расплаве 12—15% Fe_2O_3 поверхностный слой близок к насыщению (рис. 3), поэтому понижение σ от последующего введения SiO_2 указывает на несколько бóльшую поверхностную активность последнего по сравнению с Fe_2O_3. Это обусловлено, повидимому, усложнением комплексов $Si_xO_y^{z-}$ в присутствии окиси железа.

В сплавах MnO — SiO_2 — FeO изменение σ с концентрацией является прямолинейным в широком интервале (рис. 4). Подобная зависимость наблюдалась ранее в силикатных стеклах [21]. Она указывает на слабое вытеснение в поверхностный слой добавляемого компонента.

В противоположность сплавам с высоким содержанием трехвалентного железа, в закиси марганца при небольшой концентрации SiO_2 имеются простейшие кремнекислородные ионы SiO_4^{4-}, которые адсорбируются слабо. С повышением содержания окиси кремния в расплаве анионы усложняются, в связи с чем несколько возрастает их поверхностная активность. Постепенным усложнением анионов, видимо, объясняется плавное понижение поверхностного натяжения с возрастанием концентрации SiO_2 в широких пределах.

Прямолинейная зависимость σ от состава вытекает из теории А. А. Жуховицкого [22].

В самом деле, для регулярных растворов при слабой адсорбции:

$$\sigma = N_1^2\sigma_1 + N_2^2\sigma_2 + 2N_1N_2\sqrt{\sigma_1\sigma_2}. \quad (1)$$

В этом уравнении σ_1 и σ_2 можно рассматривать как поверхностное натяжение соответственно MnO* и SiO_2; N_1 и N_2 — их мольные доли. Согласно В. А. Кожеурову [14], они равны ионным долям марганца и кремния. Уравнение (1) легко преобразовать к виду:

$$\sigma = N_1\sigma_1 + N_2\sigma_2 + N_1N_2\,[2\sqrt{\sigma_1\cdot\sigma_2} - (\sigma_1 + \sigma_2)]. \quad (2)$$

При неслишком большом различии в значениях поверхностного натяжения компонентов последним членом можно пренебречь (даже когда $\sigma_2 = 2\sigma_1$, ошибка при этом будет менее 4%), тогда

$$\sigma \approx N_1\sigma_1 + N_2\sigma_2, \quad (3)$$

т. е. поверхностное натяжение в соответствии с опытом линейно меняется с концентрацией.

В рассмотренных системах понижение значения σ вызывалось поверхностной активностью анионов. Если в расплаве содержатся различные катионы, например Fe^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, то в соответствии с соотношением обобщенных моментов

$$m_{Fe^{2+}} > m_{Ca^{2+}} > m_{Na^+}$$

надо ожидать повышения капиллярной активности катиона при переходе от Fe^{2+} ($r = 0{,}83$ Å) к Ca^{2+} ($r = 1{,}06$ Å) и далее к Na^+ ($r = 0{,}99$ Å). Приведенные в табл. 4 и 5 данные подтверждают сказанное. Добавление к закиси железа небольших количеств CaO и Na_2O вызывает понижение поверхностного натяжения, причем от введения окиси натрия этот эффект выражен сильнее**.

* Закись железа по своим поверхностным свойствам близка к закиси марганца [7], поэтому сплав рассматриваем в первом приближении как двухкомпонентный.

** Наряду с этим дополнительное понижение поверхностного натяжения могло быть вызвано возрастанием концентрации Fe_2O_3. Факт повышения концентрации трехвалентного железа от введения окиси кальция отмечался другими авторами [23] и был качественно объяснен ранее [1]. В соответствии с этим объяснением при введении окиси натрия связь кислорода с катионами расплава должна понизиться еще сильнее, а, следовательно, еще больше должна возрасти относительная концентрация Fe_2O_3.

При одновременном наличии в расплаве различных катионов и анионов картина усложняется. Например, введение в расплав FeO — SiO_2 катионов Ca^{2+} приводит к усилению связи кремния с кислородом, в соответствии с чем даже при постоянном содержании SiO_2 возможно разукрупнение кремнекислородных анионов, приводящее к понижению их капиллярной активности. Эти два эффекта (введение более слабых катионов и разукрупнение анионов) частично компенсируют друг друга. Поэтому с изменением концентрации окиси железа (рис. 5) поверхностное натяжение расплава остается практически постоянным.

Обращает внимание наличие минимального значения σ (табл. 4).

Качественно такая же зависимость (выраженная несколько слабее) отмечалась ранее [7] при измерениях σ в системе FeO — CaO другим методом. По аналогии с солевыми расплавами [13] наличие минимума авторы объяснили тем, что при малых концентрациях CaO поверхностноактивные молекулы Fe_3O_4 вытесняются в поверхностный слой, а при высоких — они заменяются неактивными молекулами феррита кальция.

С приведенным объяснением нельзя согласиться: оно основано на представлении о шлаках как молекулярных жидкостях. Ошибочность такого представления отмечалась ранее [24]. Здесь следует добавить, что в жидкостях, состоящих из молекул, поверхностное натяжение невелико (десятки *эрг/см*^{2}). В данной системе оно превосходит 400 *эрг/см*^{2}, что отражает более прочные связи между частицами, чем межмолекулярные.

Как отмечалось выше, понижение поверхностного натяжения расплава от введения в него CaO обусловлено вытеснением в поверхностный слой более слабых катионов Ca^{2+} и анионов $Fe_xO_y^{z-}$. Дальнейшее возрастание поверхностного натяжения объяснить затруднительно. Возможно, оно также связано с разукрупнением ферритных анионов при замене Fe^{2+} катионами Ca^{2+}.

Таким образом, учет потенциальной энергии межионного взаимодействия позволил качественно объяснить полученные закономерности. Этим, однако, не исключается известная роль кинетической энергии электронов, особенно для шлаков, богатых закисью железа и марганца.

ВЫВОДЫ

1. Методом максимального давления при образовании пузырьков измерено поверхностное натяжение в системах FeO — Fe_2O_3, FeO — Fe_2O_3— —SiO_2, FeO — MnO — SiO_2, FeO — CaO — Fe_2O_3, FeO — Na_2O — Fe_2O_3, FeO — CaO — SiO_2 при 1300—1400° С.

2. Установлено, что Fe_2O_3 — капиллярно-активный компонент в системе FeO — Fe_2O_3. Рассчитана его избыточная концентрация в поверхностном слое.

3. Подтверждено другим методом (найденное ранее по отрыву кольца) плавное понижение поверхностного натяжения в системах MnO — SiO_2 и FeO — SiO_2 по мере роста концентрации окиси кремния. Оно объяснено усложнением кремнекислородных анионов.

4. Констатирована капиллярная активность Na_2O в системе FeO — Na_2O — Fe_2O_3 и CaO в сплавах FeO — CaO — Fe_2O_3.

Отмечено, что Na_2O является более поверхностно-активным компонентом в железистых расплавах, чем CaO. Их влияние на поверхностное натяжение объяснено слабым силовым полем Ca^{2+} и тем более Na^+ по сравнению с Fe^{2+}.

5. Показано, что замена FeO на CaO в системе FeO — CaO — SiO_2 (при 21—25% SiO_2) не меняет существенно поверхностного натяжения. Высказано предположение, что при введении катионов Ca^{2+} в этой системе происходит разукрупнение кремнекислородных анионов, ослабляющее эффект понижения σ.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
12.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. II, Металлургиздат, 1954.
2. С. И. Сапиро, Сталь, № 7—8, 449, 1946.
3. С. М. Попель, О. А. Есин, Тр. Уральск. политехн. ин-та им. С. М. Кирова, сб. 49, стр. 47, Металлургиздат, 1954.
4. А. И. Жилин, Минеральная вата, Промстройиздат, 1954.
5. В. П. Барзаковский и С. К. Дуброва, Физико-химические свойства глазурей высоковольтного фарфора, Изд-во АН СССР, 1953.
6. К. С. Евстропьев, Н. А. Торопов, Химия кремния и физическая химия силикатов, Промстройиздат, 1950.
7. П. П. Козакевич, А. Ф. Кононенко, Журн. физ. химии, 14, 1118, 1940.
8. Т. В. King, Journ. Soc. Glass Techn. 35, 241, 1951.
9. Н. В. Заимских и О. А. Есин, Тр. Уральск. политехнич. ин-та им. С. М. Кирова, сб. 49, стр. 104, 1954.
10. Л. И. Ростовцев, Сталь, № 10, 871, 1954.
11. А. А. Кунин, Поверхностные явления в металлах, Металлургиздат, 1955.
12. F. M. Jaeger, Zs. anorg. u. allg. Chem., 101, 1, 1917.
13. В. К. Семенченко и Л. П. Шихобалова, Журн. физ. химии, 21, 613, 707, 1387, 1947.
14. В. А. Кожеуров, Журн. физ. химии, 25, 694, 1951.
15. Я. И. Ольшанский, ДАН, 71, 701, 1950.
16. О. А. Есин, П. М. Шурыгин, ДАН, 94, 1145, 1954.
17. H. Inauye, I. Tomlinson, J. Chipman, Trans. Farad. Soc., 49, 796, 1953.
18. R. Shuttleworth, Proc. Phys. Soc., A 62, 167, 1949.
19. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 3, 285, 1932.
20. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, ИИЛ, Москва, 1948.
21. А. А. Аппен, Журн. физ. химии 26, 1399, 1952.
22. А. А. Жуховицкий, Журн. физ. химии, 18, 214, 1944.
23. G. White, Journ. Iron a. Steel Inst. 148, 579, 1943.
24. О. А. Есин, Электролитическая природа жидких шлаков, Изд-во Дома техники, Свердловск, 1946.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ В ВЫСОКОПОЛИМЕРАХ

II. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Ю. С. Липатов, В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский

Вопросам ориентации кристаллических полимеров посвящено мног
работ, что связано в первую очередь с широким использованием вытяжк
кристаллических полимеров в производстве синтетического волокна. И
вестно, что необходимые физико-механические свойства синтетически
волокна получают только после их предварительного вытягивания.

Характерной особенностью кристаллических полимеров является и
способность к вытягиванию на сотни процентов при температурах, лежа
щих намного ниже температуры их плавления.

Механизм вытяжки кристаллических полимеров рассмотрен в ряд
работ [1, 2].

Изменения физико-механических свойств кристаллических полимеро
при вытяжке связаны с переориентацией кристаллов, однако, как следуе
из литературных данных, наряду с переориентацией кристаллов, проис
ходят также и другие изменения внутренней структуры полимеров. Был
показано, что при вытяжке кристаллических полимеров изменяется и
сорбционная способность [3], коэффициент диффузии [4], теплоты сма
чивания [5], плотности [6]. Существенно отметить, что, на основании имек
щихся в литературе данных, при холодной вытяжке кристаллического по
лимера может иметь место как повышение плотности упаковки ориенти
рованного полимера, так и ее понижение.

В настоящей работе были исследованы изменения теплот растворени
некоторых ориентированных и неориентированных кристаллических по
лимеров.

Калориметрический метод был нами выбран потому, что на основани
данных о теплотах растворения представляется возможным судить о
изменении плотности упаковки полимера при его ориентации [7]. Нам
были исследованы: полиэтилен двух различных молекулярных весов
различного происхождения, капрон, гуттаперча и сополимер хлорвинил
с хлорвинилиденом.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Теплоты растворения гуттаперчи и сополимера хлорвинила с хлорвинилидено
определялись в калориметре с постоянным теплообменом [7]. Теплоты растворени
полиэтилена и капрона определялись при повышенных температурах в изотермиче
ском калориметре, описанном в работе [8] *.

Использованные образцы полиэтилена, капрона и сополимера хлорвинила с хлор
винилиденом являлись техническими образцами, которые растягивались при комна
ных температурах вручную или на динамометре. Гуттаперча (бересклет) дважды оч
щалась осаждением смесью метилового спирта и ацетона из раствора в четыреххлор
стом углероде. Затем из 5%-ного раствора в том же растворителе изготовлялись пленк
которые сушились в глубоком вакууме при 60° С. Растяжение пленок велось вручну

Молекулярный вес полиэтилена определялся по вязкости; образец № 1 имел мол
кулярный вес 22 000 и № 2—16 000.

Относительные удлинения при вытяжке составляли: для полиэтилена при перв
ориентации около 400% и при переориентации 800%, для капрона — 200%, для с
полимера хлорвинила с хлорвинилиденом — 90—100% и для гуттаперчи — 180-
200%.

* Выражаем благодарность С. И. Меерсон за предоставленную возможность пр
вести ряд измерений на изотермическом калориметре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты определения теплот растворения ориентированных и неориентированных полимеров — капрона, гуттаперчи, сополимера хлорвинила с хлорвинилиденом и полиэтилена № 1.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, изменения теплот растворения полимеров после их ориентации во всех случаях, кроме полиэтилена, весьма незначительны.

Это еще раз подтверждает неправильность все еще распространенного в литературе рассмотрения кристаллических полимеров как систем, у которых при ориентации происходит существенное изменение соотношения аморфной и кристаллической фазы за счет перехода первой во вторую [9].

Вместе с тем известно, что кристаллические полимеры имеют весьма сложное строение и не являются полностью кристаллическими в силу цепного строения их молекул. В настоящее время принято считать, что в поликристаллических полимерах имеются области различных степеней упорядоченности — от полностью кристаллических до областей с полным беспорядком в расположении звеньев [10]. Представления подобного рода, тщательно подтвержденные опытом многочисленных исследователей, оставляют пока в стороне вопрос, являются ли кристаллические полимеры двухфазными системами, или они представляют собой однофазную систему, характеризующуюся распределением кристаллических участков и степенью правильности их решетки [11]. Те незначительные изменения в теплотах растворения ориентированных и неориентированных кристаллических полимеров, которые наблюдались нами, указывают на некоторые изменения плотности упаковки, которые могут быть приписаны либо незначительным изменениям степени кристалличности полимера при его вытяжке (или образованию менее дефектной структуры), либо изменению плотности упаковки неупорядоченных областей кристаллического полимера, либо, наконец, возможному в случае полимера с многими функциональными группами перераспределению связей [12].

Поскольку и изменения степени кристалличности, и изменения плотности упаковки, связанной не с дополнительной кристаллизацией, а с установлением некоторого порядка в неупорядоченных областях, при калориметрическом исследовании дадут эффект одного знака, то без дополнительных исследований трудно сказать, с чем связаны наблюдаемые незначительные изменения энергии структуры кристаллических полимеров при их ориентации.

По аналогии с аморфными полимерами можно, однако, предположить, что происходящие при ориентации кристаллических полимеров процессы также являются релаксационными, направление которых определяется соотношением времени растяжения и релаксации [7].

Однако, благодаря большой гибкости цепей кристаллических полимеров и осуществлению процессов только с малыми временами релаксации, установление нового равновесия при ориентации будет происходить достаточно быстро, и эффекты понижения плотности упаковки будут менее вероятны, чем противоположные.

Нам кажется, что подтверждением заметной роли кинетических процессов при ориентации кристаллических полимеров является тот факт, что теплоты растворения полиэтилена после второй ориентации в направлении, перпендикулярном направлению первой ориентации, являются еще более отрицательными по сравнению с неориентированным полимером, чем при первой ориентации (табл. 2).

В работах В. А. Каргина и Т. И. Соголовой [2] ориентация кристаллических полимеров рассматривается как фазовое превращение, связанное с разрушением беспорядочно ориентированных кристаллов и

Таблица 1

Теплоты растворения ориентированных и неориентированных кристаллических полимеров

Образец	Навеска, г	Подъем температуры, °С	Тепловое число, *кал/град*	Теплота растворения, *кал/г*
	Теплота растворения капрона в трикрезоле при 50,4 °С			
Неориентированный	0,7962	+0,114	114	+16,3
	0,8013	+0,102	122	+15,5
Ориентированный	0,7954	+0,115	115	+16,7
	0,8060	+0,110	118	+16,1
	Теплота растворения капрона в трикрезоле при 72,4 °С			
Неориентированный	0,8418	+0,107	120	+15,3
	0,8688	+0,114	123	+16,1
Ориентированный	1,0373	+0,136	115	+15,1
	0,8138	+0,102	120	+15,0
	Теплота растворения гуттаперчи в хлороформе при 30 °С			
Неориентированный	0,9867	—0,155	72	—11,3
	0,8364	—0,132	72	—11,4
Ориентированный	0,9937	—0,152	73	—11,2
	0,9056	—0,136	71	—10,7
	Теплота растворения сополимера в дихлорэтане при 24°С			
Неориентированный	0,4588	+0,015	113	+3,7
	0,7271	+0,029	112	+4,5
	0,8740	+0,029	112	+3,7
	0,9246	+0,035	116	+4,4
	1,0396	+0,036	120	+4,2
Ориентированный	0,8698	+0,026	114	+3,4
	1,0586	+0,038	116	+4,2
	0,8780	+0,0295	110	+3,7
	0,8700	+0,0265	117	+3,6
	0,7943	+0,029	115	+4,2
	Теплота растворения полиэтилена в толуоле при 85,2 °С			
Неориентированный	0,6671	—0,199	92	—27,5
	0,7120	—0,223	90	—28,2
	0,6164	—0,196	89	—28,3
Ориентированный	0,7123	—0,247	93	—32,2
	0,6701	—0,242	91	—32,9
	Теплота растворения полиэтилена в толуоле при 94,7 °С			
Неориентированный	0,7605	—0,220	87	—25,2
	0,7588	—0,193	100	—25,5
Ориентированный	0,7431	—0,245	92	—30,3

Таблица 2

Теплоты растворения полиэтилена № 2 в толуоле при 80 °С

Образец	Навеска, *г*	Подъем температуры, °С	Тепловое число, *кал/град*	Теплота растворения, *кал/г*
Неориентированный	0,8168	—0,269	75	—24,7
	1,0064	—0,318	84	—26,5
	1,1176	—0,352	82,5	—26,0
Ориентированный	0,8795	—0,300	80	—27,4
	0,9253	—0,321	78	—27,0
	0,9535	—0,317	80	—26,6
Переориентированный	1,0570	—0,384	83	—30,2
	0,8195	—0,281	81	—27,8
	0,8000	—0,292	78	—28,5

возникновением кристаллов, ориентированных по одному направлению. В таком случае разупорядочивание в положении звеньев цепей при второй ориентации будет выражено более сильно, чем при первой ориентации, так как здесь разрушаются все кристаллы (при первой ориентации сохраняются кристаллы, расположенные вдоль оси ориентации). Поэтому условия для протекания релаксационных процессов при второй ориентации будут более благоприятны, что приводит к большему изменению плотности полимера.

Подчеркнем еще раз, что это повышение плотности может быть связано как с установлением порядка в неупорядоченных областях [13], так и с повышением степени кристалличности (поскольку кристаллизация полимеров также является релаксационным процессом).

Сопоставляя ориентацию кристаллических полимеров с ориентацией аморфных полимеров, разобранной в предыдущей статье, можно сказать, что, несмотря на наличие фазового превращения при ориентации кристаллических полимеров, общим для обеих групп полимеров является кинетический характер установления равновесия в системе при ориентации.

Следует отметить, что в обоих случаях первичным актом при ориентации является нарушение равновесия в расположении звеньев (плавление для кристаллического полимера и нарушение ближнего порядка для аморфных), за которым следует процесс образования кристаллических или геометрически-упорядоченных областей, ориентированных в определенном направлении.

ВЫВОДЫ

1. Определены теплоты растворения ориентированных и неориентированных кристаллических полимеров.

Незначительные изменения в теплотах растворения могут быть истолкованы как некоторые изменения степени упорядоченности полимера при его ориентации.

2. Подчеркнута роль кинетического фактора в процессах ориентации кристаллических полимеров, и высказано предположение о зависимости изменения плотности их упаковки от условий деформации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
13.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Bryant, Journ. Pol. Sci., 2, 547, 1947.
A. Brown, Journ. Appl. Phys., 20, 552, 1949; H. Wenderoth, Koll. Zs., 124, 116, 1951; R. A. Horsley a. H. Nancarrow, Brit. Journ. Appl. Phys., 2,

345, 1951; F. Müller u. K. Jâckel, Makromol. Chem., 9, 97, 1953; J. M. Marshall a. A. B. Thompson, Proc. Roy. Soc, A221, 541, 1954.
2. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 27, 1039, 1208, 1213, 1325, 1953.
3. N. J. Abott a. A. B Goodings, Journ. Text. Inst., 40, 232, 1949; Н. В. Михайлов и Э. З. Файнберг, Колл. журн. 15, 271, 1953; В. А. Каргин и Т. В. Гатовская, ДАН, 100, 105, 1955.
4. А. Манкаш и А. Б. Пакшвер, Журн., прикл. химии 26, 830, 1953.
5. N. F. Bright, T. Carson, G. Duff, Journ. Text. Inst., 44, 587, 1953.
6. C. Black a. M. Dole, Journ. Pol. Sci., 3, 358, 1948.
7. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, Журн. физ. химии, 30, 1075, 1956.
8. С. М. Липатов и С. И. Меерсон, Колл. журн., 8, 143, 1946.
9. Э. И. Барг, Технология синтетических пластмасс, Госхимиздат, 1954, стр. 145.
10. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, ИИЛ, 1952.
11. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман и М. В. Нечаева, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 265; В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, Усп. химии, 24, 785, 1955.
12. Н. В. Михайлов и Э. З. Файнберг, Колл. журн., 16, 120, 1954.
13. M. Dole, W. P. Hettinger, N. R. Larson, J. A Wethington. Journ. Chem. Phys., 20, 781, 1952.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ H_2O-SO_3

I. РАВНОВЕСИЕ ПАРОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ В СИСТЕМЕ H_2O-SO_3

Г. П. Лучинский

Определение условий равновесия между паровой и жидкой фазами системе $H_2O - SO_3$ имеет большой практический интерес.

Литературные сведения о давлениях паров и температуре кипения в системе $H_2O - SO_3$ недостаточно полны и противоречивы. Данные о полных давлениях паров и температуре кипения для участка системы $H_2O - H_2SO_4$ получены в результате многочисленных исследований [1, 2], стали достоянием справочной [3] и учебной [4] литературы и не вызывают больших сомнений. Из этих данных, несмотря на отдельные числовые противоречия, ясно, что минимальные полные давления паров и максимальная температура кипения соответствуют приблизительно 98,3% H_2SO_4 (47,8 мол.% SO_3 общ.) — азеотропная точка). Величины парциальных давлений паров H_2O и H_2SO_4 на участке системы $H_2SO_4 \cdot H_2O - H_2SO_4$ при температуре от 180° и выше были измерены Томасом и Бэркером [5]. Вычисленные на основании их данных величины полных давлений паров оказываются слишком низкими по сравнению с результатами других исследований. При расчете величин парциальных давлений паров не учтено то обстоятельство, что при высокой температуре пар серной кислоты частично разлагается на пары трехокиси серы и воды. Вызывает также сомнение зависимость парциальных давлений пара H_2SO_4 от состава жидкой фазы (величина $p_{H_2SO_4}$ у 95%-ной серной кислоты оказывается больше соответствующих величин как у 98%, так и у 91%-ной кислоты). Что касается данных о давлениях паров, температуре кипения и составе паров для участка системы $H_2SO_4 - SO_3$, то в основном они получены в результате работ [6—11]. Результаты этих работ сильно расходятся друг с другом, причем особенные сомнения вызывает странная зависимость давлений паров от состава жидкой фазы, полученная в работе [10].

В настоящем исследовании была поставлена задача полного выяснения зависимости давлений паров от состава системы $H_2O - SO_3$ и диаграммы кипения этой системы. Для этой цели были определены значения давления паров и подробно исследованы процессы кипения более 30 смесей серной кислоты с водой и трехокисью серы.

ПОЛНОЕ ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ В СИСТЕМЕ H_2O-SO_3

Величины полных давлений паров у смесей серной кислоты с водой и трехокисью серы определялись путем измерения давления вакуум-манометром при кипячении жидкости при определенной температуре. Для этой цели употреблялся обычный прибор для вакуумной перегонки. В колбу помещалась жидкая смесь известного состава и нагревалась до определенной температуры, которая поддерживалась во все время откачки. Измерение температуры производилось посредством нормальных термометров с делением на 0,2°. Откачка производилась до тех пор, пока не устанавливался процесс кипения, и тогда отмечалось показание вакуум-манометра. В качестве манометрической жидкости при давлении меньше 10 *мм* рт. ст. употреблялось специальное вакуумное масло, при больших давлениях — ртуть. Давление в системе поддерживалось постоянным посредством пропускания через жидкую смесь пузырьков воздуха из капилляра; на разбавление паров смеси воздухом вносилась поправка, вычисляемая на основании измерений скорости вводимого воздуха реометром. После кипячения состав жидкой смеси, оставшейся в колбе, устанавливался снова. Установление состава смесей производилось путем титрования навески, растворенной в воде, раствором щелочи. Полные давления паров у смеси азеотропного состава при температуре до 100° определялись по методу тока газа. Метод приготовления азеотропной смеси указан ниже. Вычисление давлений паров производилось из расчета, что пары у азеотропной смеси состоят из 98,3% серной кислоты и 1,7% воды.

Результаты определения полных давлений паров с системе $H_2O - SO_3$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Полные давления паров в системе $H_2O—SO_3$ (*мм* рт. ст.)

Состав жидкой фазы	Температура, °С									
	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
% H_2SO_4										
0	17,54	54,4	146,6	352	760	—	—	—	—	—
10	16,25	50,0	134,5	323	704	—	—	—	—	—
20	14,9	45,9	123,6	297	650	—	—	—	—	—
25	14,0	43,2	116,4	280	610	—	—	—	—	—
30	13,0	40,0	107,9	260	567	—	—	—	—	—
40	10,4	32,2	87,5	211,8	465	947	—	—	—	—
50	7,22	24,5	62,4	152,7	338	697	—	—	—	—
55	5,40	17,25	48,0	118,7	265	550,5	—	—	—	—
60	3,69	12,05	34,2	86,1	195,5	411	802	—	—	—
65	2,25	7,55	22,0	56,9	132,2	284	564	—	—	—
70	1,19	4,22	12,8	34,1	81,6	180,0	366	697	—	—
75	0,53	1,93	6,33	17,7	44,2	101,2	213,2	421	774	—
80	0,18	0,72	2,49	7,48	19,9	48,2	106,8	220	424	778
85	0,04	0,19	0,73	2,43	7,06	18,6	44,3	97,25	199,2	387
90	0,004	0,022	0,10	0,39	1,28	3,78	10,0	24,2	54,0	113,5
94	0,00024	0,0016	0,009	0,04	0,15	0,52	1,54	4,14	10,2	23,4
96	0,00005	0,0004	0,0024	0,012	0,05	0,18	0,57	1,63	4,22	10,1
98,3	0,00003	0,00025	0,0015	0,008	0,033	0,125	0,40	1,17	3,09	7,65
100	0,00035	0,0025	0,014	0,07	0,27	0,93	2,87	7,92	20,1	47,5
% SO_3 (своб.)										
5	0,0017	0,012	0,07	0,31	1,19	4,06	12,2	33,1	82,3	191,0
10	0,012	0,07	0,36	1,48	5,23	16,45	46,15	117,3	274,5	602
15	0,06	0,32	1,44	5,46	17,85	52,3	137,2	329	729	—
20	0,24	1,17	4,81	16,8	50,9	139,5	353	783	—	—
25	0,80	3,59	13,5	43,7	124,1	319,5	747	—	—	—
30	2,02	8,44	29,65	90,2	242,5	594	—	—	—	—
35	Крист.	18,9	62,6	180,4	462	—	—	—	—	—
40	»	35,4	110,7	304	745	—	—	—	—	—
45	»	58,4	175,4	464	—	—	—	—	—	—
50	»	88,0	256	659	—	—	—	—	—	—
60	52,6	167,9	467	—	—	—	—	—	—	—
70	88,3	274	743	—	—	—	—	—	—	—

На рис. 1 представлена диаграмма зависимости полного давления паров от состава жидкой системы H_2O — SO_3. На диаграмме видно, что все изотермы давления паров проходят через минимумы, соответствующие концентрации в жидкой фазе 98,3% H_2SO_4 и 1,7% H_2O.

По полученным значениям полного давления паров для каждого состава жидкой фазы были рассчитаны формулы, выражающие зависимость полного давления паров от температуры в виде:

$$\lg P = A - \frac{B}{T}.$$

Для этой цели устанавливалась зависимость $\lg P$ от $1/T$. Оказалось, что во всех случаях эта зависимость достаточно удовлетворительно подчиняется линейному закону. Это дало возможность вычислить коэффициенты A и B по следующим равенствам:

$$A = (\lg P)_{1/T=0}; \quad B = (AT)_{\lg P=0}.$$

Вычисленные таким образом коэффициенты A и B для разных составов жидкой фазы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значение коэффициентов A и B для полного давления паров (*мм* рт. ст.) в системе H_2O-SO_3

Состав жидкой фазы	A	B	Состав жидкой фазы	A	B
% H_2SO_4			% SO_3 (своб.)		
0	8,881	2239	5	10,496	3888
10	8,848	2239	10	10,458	3634
20	8,814	2240	15	10,380	3406
25	8,794	2242	20	10,267	3194
30	8,7705	2245	25	10,131	2999
40	8,721	2259	30	10,004	2843
50	8,653	2285	35	9,911	2704
55	8,625	2314	40	9,784	2579
60	8,613	2359	45	9,7075	2487
65	8,6175	2424	50	9,649	2413
70	8,632	2507,5	60	9,6105	2313
75	8,691	2629	70	9,641	2256
80	8,8265	2809	80	9,7975	2253
85	9,068	3067	90	9,893	2251
90	9,315	3435	100	9,964	2251
94	9,496	3846			
96	9,640	4084			
98,3	9,693	4169			
100	10,0535	3965			

По полученным формулам были рассчитаны значения полного давления паров ниже 0,05 *мм* рт. ст., помещенные в табл. 1, которые не могли быть определены непосредственным опытом.

На рис. 2 изображена диаграмма зависимости коэффициентов A и B от состава жидкой системы. Обе кривые проходят через максимумы, которые соответствуют содержанию в жидкой фазе 5—6% SO_3 (своб.) (A) и 98,3% H_2SO_4, т. е. азеотропной смеси (B).

ДИАГРАММА КИПЕНИЯ

Зависимость температуры кипения от состава жидкой смеси определялась следующим образом. Смеси известного состава помещались в стеклянный кипятильник с двумя отверстиями, в которые на шлифах вставлялись термометр (нормальный с делениями на 0,2°) и обратный вертикальный холодильник. Кипятильник с жидкой смесью помещался в баню и нагревался до температуры кипения жидкости. Во избежание перегревов жидкости, в кипятильник помещались тетраэдры, сделанные из платиновой фольги. Кипячение продолжалось несколько минут, причем отсчитывалась средняя температура за время кипения, а шарик термометра был погружен в жидкость.

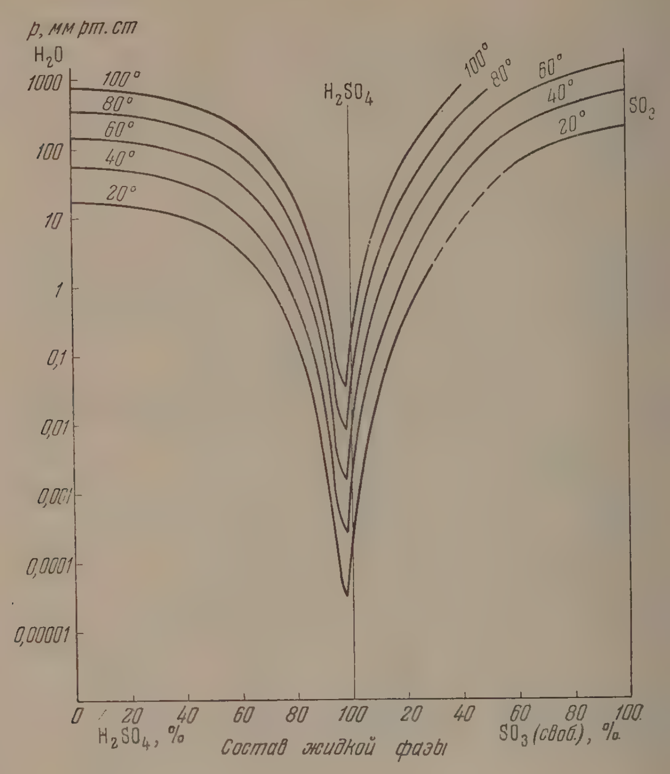

p, мм рт. ст
H2O
1000
100
10
1
0,1
0,01
0,001
0,0001
0,00001
100°
80°
60°
40°
20°
H2SO4
SO3
0 20 40 60 80 100 20 40 60 80 100
H2SO4, %
Состав жидкой фазы
SO3 (своб.), %

Рис. 1

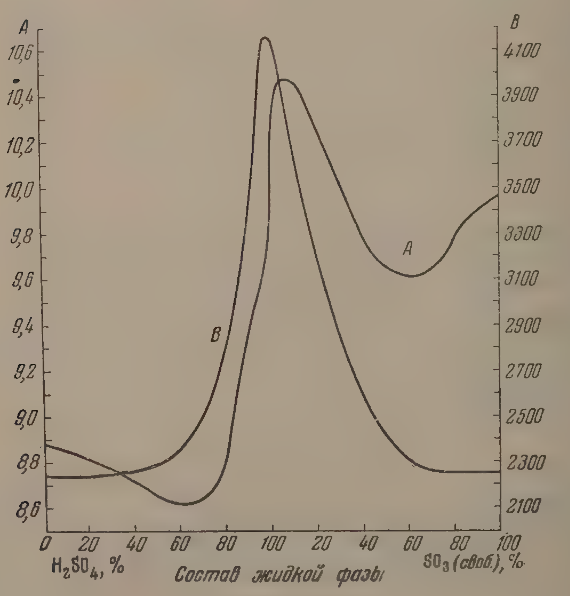

A
10,6
10,4
10,2
10,0
9,8
9,6
9,4
9,2
9,0
8,8
8,6
B
4100
3900
3700
3500
3300
3100
2900
2700
2500
2300
2100
A
B
0 20 40 60 80 100 20 40 60 80 100
H2SO4, %
Состав жидкой фазы
SO3 (своб.), %

Рис. 2

Зависимость состава паров от состава жидкой смеси определялась путем ряда отгонок. Смесь известного состава помещалась во взвешенный кипятильник с двумя отверстиями, в которые на шлифах вставлялись термометр и пароотводная трубка. Кипятильник со смесью взвешивался, причем на время взвешивания пароотводная трубка заменялась притертой пробкой. Затем кипятильник помещался в баню и нагревался до температуры кипения жидкости. Отгонка продолжалась несколько минут, причем отсчитывалась как начальная, так и конечная температура кипения (шарик термометра был погружен в жидкость), после чего нагревание прекращалось, пароотводная трубка отъединялась, и отверстие закрывалось притертой пробкой. Охлажденный кипятильник с оставшейся жидкостью взвешивался, и затем содержимое его подвергалось анализу, при помощи которого устанавливались конечный состав смеси и убыль ее компонентов при кипении. Состав пара рассчитывался по убыли компонентов при кипении смеси. Состав жидкой фазы, соответствующий средней температуре кипения и вычисленному составу пара, рассчитывался как среднее арифметическое из начального и конечного составов испытуемой смеси.

Определение состава смесей производилось путем титрования раствора навески смеси раствором щелочи.

В табл. 3 приведены результаты определения температуры кипения от состава паров в системе H_2O — SO_3. Температура кипения вычислена из показаний термометра с введением поправок на атмосферное давление

Таблица 3

Температура кипения в системе H_2O—SO_3

Состав жидкой фазы	Температура кипения, °C	Состав паровой фазы	Состав жидкой фазы	Температура кипения, °C	Состав паровой фазы
% H_2SO_4			% SO_3 (своб.)		% H_2SO_4
0	100,0				
5	101,0		2	259,9	18,0
10	102,0		5	235,6	9,21
15	103,1		8	217,4	4,36
20	104,3		10	206,3	2,56
25	105,8		12	194,8	1,48
30	107,7		15	181,0	0,66
35	110,0		18	167,5	0,30
40	113,2		20	159,2	0,18
45	117,2		22	150,9	0,105
50	122,7		25	140,5	0,046
52	125,1	H_2O	28	130,8	0,021
55	129,6		30	124,8	0,011
58	134,5		32	118,9	0,005
60	138,3		35	111,5	0,002
62	142,4				
65	149,3				
68	156,8				
70	162,8		38	104,7	
72	169,1		40	100,4	
75	179,3		42	96,4	
78	190,4		45	91,1	
80	199,2		48	86,2	
82	208,4		50	83,3	
			55	76,5	
		% H_2SO_4	60	70,5	SO_3
			65	65,0	
85	223,1	0,001	70	60,55	
88	241,7	0,063	75	56,4	
90	260,6	0,47	80	53,0	
92	282,2	3,65	85	50,0	
94	308,1	17,9	90	47,8	
95	321,3	34,6	95	46,0	
96	331,1	59,4	100	44,7	
97	336,8	83,15			
98,33	338,8	98,33			
99	322,4	60,5			
100	279,6	26,9			

(приведено к 760 *мм* рт. ст.) и на выступающий столбик. Приведенные данные получены путем интерполяции экспериментальных значений, за исключением азеотропной точки и точки, соответствующей безводной серной кислоте, данные по которым получены непосредственным опытом.

По данным, приведенным в табл. 3, построена политермическая диаграмма кипения для системы H_2O — SO_3. Она изображена на рис. 3.

Кривая кипения жидкости в системе H_2O — SO_3 состоит из двух ветвей: 1) от точки кипения чистой воды 100° до азеотропной точки 98,3%

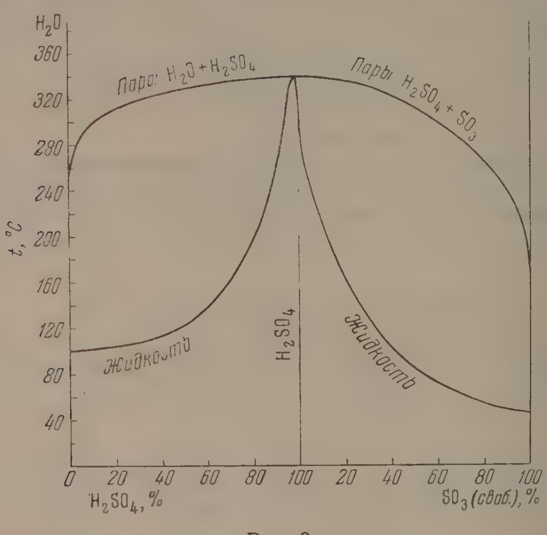


Рис. 3

H_2SO_4, t = 338,8°; 2) от азеотропной точки до точки кипения чистой трех окиси серы 44,7°. Точка пересечения двух ветвей кривой кипения жид кости является также и точкой соприкосновения этих двух ветвей с кри вой конденсации паров.

Для изображения зависимости состава паров от состава кипящей жид кости построена диаграмма, на осях координат которой отложено содер жание H_2SO_4 и SO_3 (своб.) в процентах, соответственно в жидкости и па рах. Диаграмма изображена на рис. 4. На участке системы с содержание меньше 98,3% H_2SO_4 в жидкой фазе пары содержат больше H_2O, чем жид кость, а на участке с содержанием больше 98,3% H_2SO_4 — пары содержа больше SO_3, чем жидкость.

Жидкости, содержащие меньше 85% H_2SO_4, при кипении выделяют паровую фазу исключительно воду, а жидкости, содержащие больш 35% SO_3 (своб.), — исключительно трехокись серы. При кипении жидко стей, содержащих от 85 до 98,3% H_2SO_4, выделяются пары, имеющие своем составе серную кислоту и воду, а жидкостей, содержащих от 98,3 H_2SO_4 до 35% SO_3 (своб.), — пары, имеющие в своем составе серную ки лоту и трехокись серы.

Наличие одной азеотропной точки (являющейся точкой максимальн температуры кипения) на диаграмме кипения в области, соответствующе преобладанию соединения H_2SO_4, указывает на то, что из всех соедин ний, возникающих в системе H_2O — SO_3, в парообразном состоянии с ществует только H_2SO_4. Однако то обстоятельство, что азеотропная точ не соответствует точно составу жидкой фазы H_2SO_4, показывает, что се ная кислота при кипении частично разлагается и что пары серной кислот также частично разложены на компоненты, т. е. на воду и трехокись сер

Таким образом пары над жидкой фазой, содержащей от 85% H_2SO_4 до 35% SO_3 (своб.), могут, вообще говоря, состоять одновременно из серной кислоты, воды и трехокиси серы, относительные количества которых связаны друг с другом условием равновесия, выражающимся известной формулой [12]:

$$\lg K_p = 3{,}0 - \frac{5000}{T} + 1{,}75 \lg T - 0{,}00057\, T,$$

где

$$K_p = \frac{p_{H_2O} \cdot p_{SO_3}}{p_{H_2SO_4}}.$$

Пользуясь этой формулой, можно было для разных температур вычислить константу равновесия K_p. Поскольку здесь p_{H_2O}, p_{SO_3} и $p_{H_2SO_4}$ — парциальные давления паров воды, трехокиси серы и серной кислоты, которые

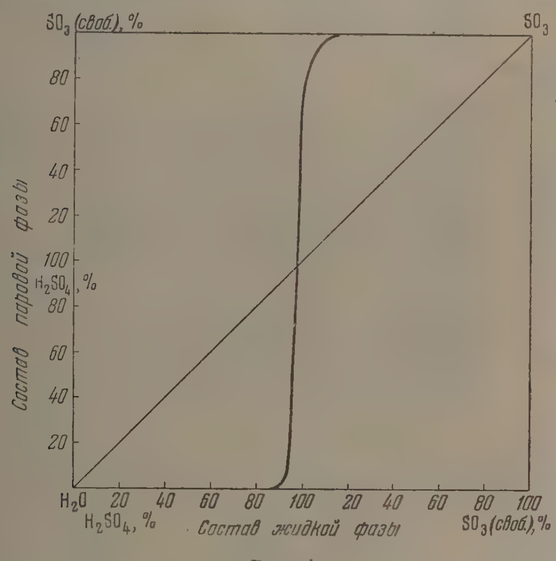


Рис. 4

должны быть выражены в атмосферах, при температуре кипения они будут численно равны содержанию в парах воды, трехокиси серы и серной кислоты в молярных долях. Таким образом, вычисляя константу равновесия для температур кипения различных смесей серной кислоты с водой и трехокисью серы и пользуясь полученными данными по составу паровой фазы, можно было рассчитать истинное содержание всех составных частей паровой фазы по формуле

$$\frac{(c_{H_2O} - c_{SO_3} m_{H_2SO_4})(c_{SO_3} - c_{H_2O} m_{H_2SO_4})}{m_{H_2SO_4}} = K_p,$$

где c_{H_2O} — общее содержание H_2O в паровой фазе, молярные доли; c_{SO_3} — общее содержание SO_3 в паровой фазе, молярные доли; $m_{H_2SO_4}$ — истинное содержание H_2SO_4 в паровой фазе, молярные доли.

Из полученных данных, которые численно равны соответствующим парциальным давлениям в атмосферах, были вычислены значения парциальных давлений серной кислоты, воды и трехокиси серы, находящихся в равновесии с кипящими жидкими смесями, в *мм* рт. ст. Результаты вычислений сведены в табл. 4.

Зависимость парциальных давлений паров от состава кипящей жидкой смеси изображена на рис. 5.

Таблица 4

Парциальные давления H_2SO_4, H_2O и SO_3 при кипении в системе H_2O-SO_3

Состав жидкой фазы	$m_{H_2SO_4}$ мол. доли	$p_{H_2SO_4}$ мм рт. ст.	p_{H_2O} мм рт. ст.	p_{SO_3} мм рт.ст.
% H_2SO_4				
85	0,000003	0,002	760,0	—
88	0,00013	0,10	759,9	0,0005
90	0,00085	0,65	759,3	0,008
92	0,0067	5,1	754,7	0,18
94	0,035	26,3	731,8	1,9
95	0,077	58,5	693,4	8,1
96	0,170	129,4	602,7	27,9
97	0,308	234,1	439,6	86,3
98,33	0,413	314,0	232,8	213,2
98,4	0,415	315,2	219,1	225,7
99	0,394	299,4	80,6	380,0
100	0,226	171,9	5,9	582,2
% SO_3 (своб.)				
2	0,148	112,5	1,8	645,7
5	0,066	49,8	0,20	710,0
8	0,035	26,8	0,045	733,2
10	0,017	12,8	0,011	747,2
12	0,010	7,6	0,004	752,4
15	0,0046	3,5	0,0008	756,5
18	0,0021	1,6	0,00017	758,4
20	0,0013	0,96	0,00006	759,0
22	0,00074	0,56	0,00002	759,4
25	0,00033	0,25	—	759,75
28	0,00016	0,12	—	759,9
30	0,000085	0,065	—	759,9
32	0,00004	0,03	—	760,0
35	0,00002	0,014	—	760,0

Рис. 5

Максимальное парциальное давление пара серной кислоты, а следовательно, и концентрация серной кислоты в парах приходится на содержание в жидкой фазе 98,4% H_2SO_4.

СОСТАВ ПАРОВ

Определение состава паров производилось по методу просасывания тока газа и измерения количества испарившейся жидкости, аналитического определения состава образующихся паров и изменения состава испаряющейся жидкости. 30 *мл* испытуемой смеси помещались во взвешенный прибор для просасывания, изображенный на рис. 6. Этот прибор отличается от обычно применяемых приборов только тем, что имеет в середине резервуара горизонтальную стеклянную перфорированную диафрагму. Одновременно с наливанием в прибор часть смеси отбиралась для анализа, который производился, как указано выше. Прибор для просасывания со смесью снова взвешивался, затем помещался в термостат, и через него со скоростью 10 *мл/мин* протягивался определенный объем воздуха. Для осушения воздух предварительно пропускался через промывную склянку и затем через такой же прибор для просасывания, наполненные азеотропной смесью (т. е. 98,3%-ной серной кислотой) и находящиеся вне термостата. Затем воздух проходил через спиральный брызгоуловитель и змеевик, помещенный в термостат, где он принимал температуру опыта и вступал в прибор для просасывания. Проходя через него, воздух насыщался парами испытуемой смеси, скапливался перед диафрагмой и выдавливал часть жидкости в пространство сверху диафрагмы; затем воздух пробулькивал через этот верхний слой жидкости и при этом окончательно насыщался ее парами. Полнота насыщения при таких условиях была проверена специальным опытом [13].

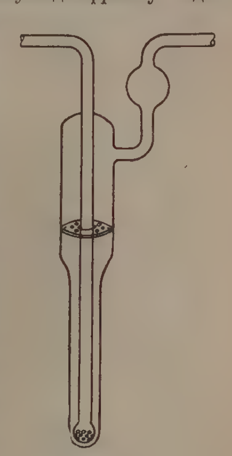


Рис. 6

Воздух, насыщенный парами, протягивался из прибора по трубке при помощи аспиратора в поглотительную шариковую колонку, в которой газ проходил через пористую пластинку № 2 и затем пробулькивал через пенящуюся жидкость. В качестве поглотительной жидкости в колонку наливалась смесь 20 *мл* 1 *N* раствора едкого натра и 0,5 *мл* 0,2%-ного водного раствора мыла. Объем выливающейся из аспиратора воды измерялся мерной колбой. Прибор был помещен в водноглицериновый термостат, в котором поддерживалась соответствующая температура. По окончании протягивания воздуха прибор с испытуемой смесью взвешивался и затем содержимое его подвергалось анализу, при помощи которого устанавливались конечный состав смеси и убыль ее компонентов при просасывании воздуха. Основанием для расчета состава паров служило аналитическое определение общего содержания SO_3 в поглотительной жидкости после опыта по весовому бариевому методу, а также убыль компонентов из прибора для просасывания. Соответствующий состав жидкой фазы вычислялся как среднее между начальным и конечным составом смеси.

Определение азеотропного состава при разных температурах производилось при помощи описанного прибора для просасывания. Просасывание воздуха через помещенный в термостат прибор с жидкостью, имеющей состав, близкий к азеотропному (98,3% H_2SO_4), производилось до тех пор, пока анализ двух последовательно взятых проб жидкости не давал одинаковых результатов. Таким же путем приготовлялись азеотропные смеси для измерения их полного давления пара, которое является, при данной температуре, минимальным в системе H_2O — SO_3.

Результаты определений состава паров в системе H_2O — SO_3 приведены в табл. 5. Состав паров выражен общим содержанием H_2SO_4 в вес. %, дополнением до 100 являются: H_2O для жидкой фазы, содержащей меньше 98,3% H_2SO_4, и SO_3 для жидкой фазы, содержащей больше 98,3% H_2SO_4 и SO_3 (своб.).

Как видно из табл. 5, жидкости, содержащие меньше 85% H_2SO_4, испаряют исключительно воду, а жидкости, содержащие больше 35% SO_3 (своб.),— исключительно трехокись серы. Пары у жидкостей, содержащих от 85% H_2SO_4 до 35% SO_3 (своб.), содержат серную кислоту наряду с водой и трехокисью серы.

Зависимость состава паров от состава жидкой фазы аналогична для каждой температуры и аналогична этой зависимости для кипящей жид-

Таблица 5

Содержание H_2SO_4 в парах системы $H_2O—SO_3$, вес. %

Состав жидкой фазы	Температура, °С									
	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
% H_2SO_4										
85	0	0	0	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
90	0,08	0,09	0,11	0,13	0,17	0,19	0,22	0,25	0,30	0,34
94	9,19	9,26	9,33	9,81	11,3	11,4	12,2	13,1	13,4	14,0
96	57,6	58,2	58,5	58,8	58,4	58,6	58,4	58,5	58,5	58,6
98,3	98,3	98,3	98,3	98,3	98,3	98,3	98,25	98,25	98,3	98,3
100	67,4	60,9	55,1	50,6	45,9	42,7	40,3	37,7	35,3	33,4
% SO_3 (своб.)										
5	14,15	12,75	11,8	11,7	10,2	9,78	9,65	9,44	9,31	9,24
10	1,82	1,89	1,90	1,92	1,92	1,96	2,02	2,08	2,16	2,31
15	0,25	0,31	0,35	0,39	0,42	0,45	0,50	0,55	0,61	—
20	0,047	0,06	0,08	0,09	0,10	0,12	0,14	0,17	—	—
25	0,008	0,012	0,017	0,021	0,030	0,037	0,044	—	—	—
30	0,003	0,003	0,004	0,006	0,008	0,011	—	—	—	—
35	крист.	0,001	0,001	0,001	0,002	—	—	—	—	—
40—100	0	0	0	0	0	—	—	—	—	—

кости, диаграмма которой изображена на рис. 4. Здесь также на участк системы с содержанием меньше 98,3% H_2SO_4 в жидкой фазе пары содер жат больше H_2O, чем жидкость, а на участке с содержанием больш 98,3% H_2SO_4 пары содержат больше SO_3, чем жидкость.

Что касается зависимости состава паров от температуры, то она вы ражена по-разному для различного состава жидкой фазы. При содержа нии в жидкой фазе до 95% H_2SO_4 и выше 5% SO_3 (своб.) с повышение температуры увеличивается содержание в парах серной кислоты, ка менее летучего компонента. В отличие от этого, у 100%-ной серной кислот и при содержании в жидкой фазе до 5% SO_3 (своб.), с повышением темпе ратуры содержание в парах серной кислоты уменьшается, что объя няется ее разложением. При содержании в жидкой фазе о 96 до 98,3% H_2SO_4 состав паров практически не зависит от темпера туры.

Проведенное определение состава азеотропных смесей при разны температурах показало, что он практически не зависит от температур Азеотропная смесь содержит до 100° 98,31% H_2SO_4, от 100 до 20 98,32% H_2SO_4 и от 200° и до температуры кипения 98,33% H_2SO_4.

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ H_2SO_4, H_2O и SO_3 В СИСТЕМЕ $H_2O—SO_3$

Из полученных нами данных по полному давлению и составу пар и из значений константы равновесия, вычисляемой для различных те ператур, можно рассчитать парциальные давления паров серной кислот воды и трехокиси серы для смесей различного состава и для различн температуры.

Значение парциального давления пара серной кислоты можно бы

Таблица 6

Парциальные давления паров в системе H_2O—SO_3, *мм* рт. ст.

Состав жидкой фазы	Температура, °C														
	20			40			60			80			100		
	p_{H_2O}	$p_{H_2SO_4}$	p_{SO_3}	p_{H_2O}	$p_{H_2SO_4}$	p_{SO_3}	p_{H_2O}	$p_{H_2SO_4}$	p_{SO_3}	p_{H_2O}	$p_{H_2SO_4}$	p_{SO_3}	p_{H_2O}	$p_{H_2SO_4}$	p_{SO_3}
% H_2SO_4															
85	0,04	—	—	0,19	—	—	0,73	—	—	2,43	—	—	7,66	—	—
90	0,004	—	—	0,022	—	—	0,10	0,0002	—	0,39	0,0009	—	1,28	0,0004	—
94	0,00024	—	—	0,0046	[illegible]	—	[illegible]	0,0017	—	0,14	0,008	—	0,15	0,0035	0,00001
96	0,00004	0,00001	—	[illegible]	[illegible]	—	0,0019	0,005	—	0,0095	0,025	0,00003	0,04	0,01	0,00016
98,3	—	0,0005	—	[illegible]	0,0002	0,00001	0,0002	[illegible]	[illegible]	0,0012	0,016	[illegible]	0,006	0,025	0,003
100	—	0,00012	0,0001	—	0,0014	0,0011	[illegible]	0,007	0,007	[illegible]	0,03	0,037	0,0004	0,11	0,16
% SO_3 (своб.)															
5	—	0,0002	0,0015	—	0,0013	0,11	—	0,0065	[illegible]	0,0001	0,03	0,28	0,00005	0,16	1,69
10	—	0,00017	0,012	—	0,0011	0,37	—	0,0055	0,35	—	0,023	1,46	0,00001	0,08	5,15
15	—	0,00011	0,06	—	0,0018	0,52	—	0,004	1,44	—	0,017	5,44	—	0,06	17,8
20	—	0,00008	0,24	—	0,00155	1,17	—	0,013	4,81	—	0,012	16,8	—	0,04	50,85
25	—	0,00005	0,80	—	0,00085	3,59	—	0,0018	13,5	—	0,0075	45,7	—	0,03	124,1
30	—	0,00003	2,02	—	0,0002	8,44	—	0,001	29,65	—	0,0045	[illegible]	—	0,016	242,5
35		крист.		—	0,00011	18,9	-	0,00055	62,6	—	0,0023	[illegible]	—	0,0085	462

Т а б л и ц а 6 (*продолжение*)

Состав жидкой фазы	Температура, °C														
	120			140			160			180			200		
	p_{H_2O}	$p_{H_2SO_4}$	p_{SO_3}	p_{H_2O}	$p_{H_2SO_4}$	p_{SO_3}	p_{H_2O}	$p_{H_2SO_4}$	p_{SO_3}	p_{H_2O}	$p_{H_2SO_4}$	p_{SO_3}	p_{H_2O}	$p_{H_2SO_4}$	p_{SO_3}
% H_2SO_4															
85	18,6	0,00002	—	44,3	0,00005	—	97,25	0,00013	—	199,2	0,00035	—	387	0,0008	—
90	3,78	0,0013	—	10,0	0,004	0,00001	24,2	0,011	0,00002	53,9	0,03	0,00009	113,4	0,07	0,0003
94	0,51	0,012	0,00007	1,50	0,038	0,00035	4,03	0,11	0,0014	9,90	0,275	0,005	22,75	0,66	0,016
96	0,14	0,036	0,0008	0,45	0,11	0,0035	1,30	0,32	0,013	3,37	0,81	0,04	8,05	1,92	0,13
98,3	0,023	0,09	0,012	0,08	0,27	0,045	0,25	0,76	0,15	0,69	1,92	0,47	1,81	4,54	1,30
100	0,002	0,35	0,58	0,007	1,00	1,84	0,024	2,57	5,33	0,07	6,07	13,9	0,205	13,45	33,7
% SO_3 (своб.)															
5	0,00025	0,32	3,74	0,001	0,90	11,3	0,004	2,32	30,8	0,012	5,47	76,8	0,035	12,1	178,9
10	0,00005	0,26	16,2	0,0002	0,75	45,4	0,0008	1,92	115,4	0,003	4,54	270	0,009	10,1	592
15	0,00001	0,19	52,1	0,00005	0,55	136,6	0,0002	1,40	327,5	0,0008	3,32	726	—	—	—
20	—	0,135	139,4	0,00001	0,38	353	0,00006	0,985	782	—	—	—	—	—	—
25	—	0,09	319	—	0,245	747	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	0,05	594	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

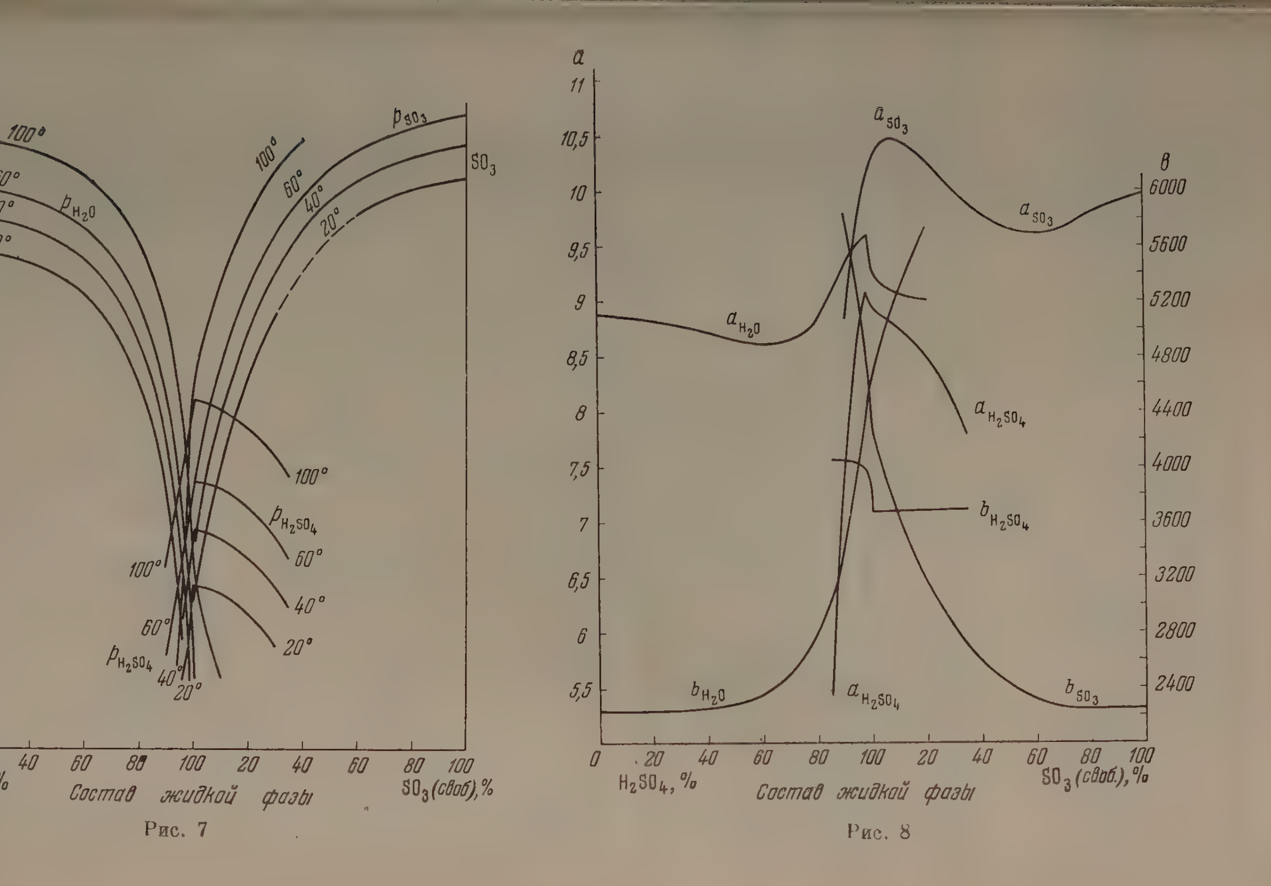

p, мм рт.ст
1000
H_2O
100
10
1
0,1
0,01
0,001
0,0001
0,00001
0
20
40
60
80
100
H_2SO_4, %
Состав жидкой фазы
SO_3 (своб), %
SO_3
p_{SO_3}
p_{H_2O}
$p_{H_2SO_4}$
100°
60°
40°
20°
α
11
10,5
10
9,5
9
8,5
8
7,5
7
6,5
6
5,5
β
6000
5600
5200
4800
4400
4000
3600
3200
2800
2400
a_{SO_3}
$a_{H_2SO_4}$
a_{H_2O}
b_{SO_3}
$b_{H_2SO_4}$
b_{H_2O}
SO_3 (своб.), %

Рис. 7

Рис. 8

рассчитать по следующей формуле:

$$\frac{(Pc_{H_2O} - c_{SO_3}p_{H_2SO_4})(Pc_{SO_3} - c_{H_2O}p_{H_2SO_4})}{p_{H_2SO_4}} = K_p,$$

где P — полные давления паров, *атм*; c_{H_2O} — общее содержание H_2O в паровой фазе, молярные доли; c_{SO_3} — общее содержание SO_3 в паровой фазе, молярные доли; $p_{H_2SO_4}$ — парциальные давления паров серной кислоты, *атм*; K_p — константа равновесия, равная

$$p_{H_2O}p_{SO_3} / p_{H_2SO_4}.$$

По вычисленным значениям $p_{H_2SO_4}$ можно было рассчитать значени парциальных давлений паров воды и трехокиси серы:

$$p_{H_2O} = Pc_{H_2O} - c_{SO_3}p_{H_2SO_4}; \quad p_{SO_3} = Pc_{SO_3} - c_{H_2O}p_{H_2SO_4}.$$

Из полученных значений парциальных давлений паров H_2O, SO_3 и H_2SO_4, выраженных в *атм*, были вычислены парциальные давления H_2O, H_2SO_4 и SO_3 в *мм* рт. ст. Результаты вычислений сведены в табл. 6.

Зависимость парциальных давлений паров от состава жидкой смес изображена на рис. 7. Все кривые (изотермы) имеют вогнутый характер. Таким образом смесь воды с трехокисью серы относится к типу смесей

Таблица 7

Значение коэффициентов a и b для парциальных давлений паров H_2O, H_2SO_4 SO_3 (в *мм* рт. ст.) в системе H_2O—SO_3

Состав жидкой фазы	p_{H_2O}		$p_{H_2SO_4}$		p_{SO_3}	
	a	b	a	b	a	
% H_2SO_4						
85	9,068	3067	5,458	4041	—	—
90	9,3175	3437	7,3705	4035	8,836	5831
94	9,488	3848	8,3305	4028,5	9,572	5385
96	9,5575	4092	8,7595	4011,5	9,898	5109
98,3	9,603	4423	9,059	3976	10,1475	4748
100	9,343	4747	8,8985	3677	10,249	4127
% SO_3 (своб.)						
5	9,077	4981	8,8555	3678	10,513	3909
10	9,060	5257	8,777	3679	10,454	3635
15	9,0395	5503	8,645	3681	10,378	3406
20	9,016	5726	8,4955	3683	10,267	3194
25	—	—	8,305	3684,5	10,131	2999
30	—	—	8,077	3685	10,004	2843
35	—	—	7,8035	3686	9,911	2704

характеризующихся пониженным давлением пара. Изотермы парциальных давлений паров серной кислоты ($p_{H_2SO_4}$) проходят через максимумы соответствующие жидкой фазе, состоящей из 100%, т. е. безводной серной кислоты.

По полученным значениям парциальных давлений паров для каждого состава жидкой фазы были рассчитаны формулы, выражающие зависимость парциальных давлений паров от температуры в виде:

$$\lg p = a - \frac{b}{T}.$$

Расчет был произведен так же, как и для полного давления пара. Вычисленные коэффициенты a_{H_2O}, b_{H_2O}; $a_{H_2SO_4}$, $b_{H_2SO_4}$; a_{SO_3} и b_{SO_3} для разных составов жидкой фазы приведены в табл. 7.

На рис. 8 изображена диаграмма зависимости коэффициентов (a_{H_2O}, b_{H_2O}; $a_{H_2SO_4}$, $b_{H_2SO_4}$; a_{SO_3} и b_{SO_3}) от состава жидкой смеси. Наибольшие значения коэффициентов a для парциальных давлений паров H_2O и H_2SO_4 соответствуют азеотропной смеси.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнивая полученные данные с литературными, можно сделать следующие замечания. Данные по полным давлениям паров водных растворов серной кислоты в основном сходятся с литературными. Данные по полным давлениям паров олеума в области малых концентраций (до 25% SO_3 (своб.) ниже литературных. В области концентраций от 25% SO_3 (своб.) и больше полученные данные в основном сходятся с данными Мак-Дэвида [8], Майлса, Ниблока и Вильсона [9] и Бранда и Розерфорда [11]. Что касается данных Томаса и Бэркера [5], то они отличаются от полученных нами, хотя и не очень сильно, на разных участках, в разные стороны. Следует отметить, что аномалия в изменении парциального давления пара H_2SO_4 по составу жидкой фазы при температурах ниже 230° (наличие минимума при 98% H_2SO_4), наблюденная Томасом и Бэркером, которая ими никак не интерпретируется, в нашем исследовании не подтвердилась.

Новыми, по сравнению с данными цитированных авторов, в нашем исследовании являются данные по парциальному давлению пара H_2SO_4 над олеумом, а также данные по парциальным давлениям, вычисленные с учетом разложения паров серной кислоты при высоких температурах на воду и трехокись серы. Эти данные, естественно, сравнены быть не могут.

Что касается полученных данных по температурам кипения, то для водных растворов серной кислоты они сходятся с литературными. Для олеума с содержанием SO_3 (своб.) до 25% полученные температуры кипения выше литературных. Значение температуры кипения азеотропной смеси не противоречит старым литературным данным. Температура кипения 100%-ной серной кислоты 279,6°.

Результаты настоящего исследования позволяют высказать некоторые соображения по практическим вопросам. Так, по вопросу о сушке воздуха и других газов серной кислотой можно считать, что применение для этой цели кислоты с содержанием больше 96% H_2SO_4 нецелесообразно, так как над 97%-ной кислотой давления паров H_2O и H_2SO_4 становятся уже равными, и при осушке газа возможно его загрязнение парами серной кислоты, что в ряде случаев является нежелательным. Наиболее подходящей для сушки газов является, по нашему мнению, 94%-ная кислота причем для наиболее полного освобождения газа от паров воды, целесообразно идти по линии не укрепления кислоты, а ее охлаждения.

По вопросу о концентрировании разбавленной серной кислоты можно считать, что оно выше 93% H_2SO_4 нецелесообразно, так как должно приводить к значительным потерям кислоты.

ВЫВОДЫ

1. В системе H_2O — SO_3 пары над жидкостями, содержащими до 85% H_2SO_4, состоят только из воды, а над жидкостями, содержащими свыше 35% SO_3 (своб.),— только из трехокиси серы. Пары над жидкостями, содержащими от 85% H_2SO_4 до 35% SO_3 (своб.), имеют в своем составе серную кислоту вместе с водой или трехокисью серы.

2. В системе H_2O — SO_3 имеется одна азеотропная точка, соответствующая минимальному давлению паров, положение которой меняется с температурой от 98,31 до 98,33% H_2SO_4.

3. Температура кипения безводной серной кислоты 279,6°; температура кипения азеотропной смеси (максимальная температура кипения в системе H_2O — SO_3) 338,8°.

Поступила
22.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. U. Regnault, Ann. Chem. Phys., 3, 15, 125, 1845; Sorel, Bull. Soc. Ind. Mulhouse, 59. 240, 1889; Briggs, Journ. Soc. Chem. Ind., 22, 1275, 1903; Burt, Journ. Chem. Soc. London, 85, 1339, 1904; Daudt, Zs. phys. Chem., **106**, 225, 1923.
2. C. H. Greenewalt, Ind. Eng. Chem., **17**, 522; 1925. Д. Н. Тарасенков, Журн. прикл. химии, **8**, 1098, 1955.
3. Справочник ТЭ, V, стр. 467; Справочник сернокислотчика, под ред. К. М. Малина и К. А. Полякова, Госхимиздат, 1952.
4. К. М. Малин, Технология серной кислоты, Госхимиздат, 1950; И. Н. Кузьминых, Производство серной кислоты, ОНТИ, 1937.
5. J. S. Thomas, W. F. Barker, Journ. Chem. Soc., **127**, 2820, 1925.
6. R. Knietch, Ber., **34**, 4069, 1901.
7. Справочник ТЭ, V, стр. 468.
8. I. McDavid, Journ. Soc. Chem., 18, 577, 1924.
9. F. D. Miles, H. Niblock, a. G. L. Wilson, Trans. Farad. Soc., **36**, 345, 1940.
10. H. Remy u. W. Meins, Ber., **75B**, 1901, 1942.
11. J. C. D. Brand a. A. Rutherford, Journ. Chem. Soc., 3916, 1952.
12. M. Bodenstein u. H. Katayama, Zs. phys. Chem., **69**, 26, 1909.
13. Г. П. Лучинский, Журн. общ. химии, **9**, 708, 1939.

ПЕРЕКИСНЫЕ ПРОДУКТЫ В КАТАЛИЗЕ H_2O_2 СОЛЯМИ БАРИЯ И МОЛИБДЕНА. II

Г. А. Богданов, Т. И. Беркенгейм и Н. К. Прохорова

В данной работе было изучено влияние совместного действия хлорида бария и молибдата натрия на кинетику каталитического разложения перекиси водорода в нейтральной и в кислой средах [1]. Исследования производились волюмометрическим методом по количеству выделившегося кислорода в единицу времени.

Хлорид бария не катализирует процесса разложения перекиси водорода в нейтральной и в кислой средах, и реакционная смесь остается бесцветной и гомогенной. Молибдат натрия оказывает каталитическое действие на распад H_2O_2 в растворе; реакционная смесь в течение всего опыта гомогенна. Цвет ее в нейтральной среде вначале красный, если концентрация перекиси водорода относительно велика, затем, желтый, и в самом конце опыта при ничтожной концентрации перекиси H_2O_2 реакционная смесь становится бесцветной.

При совместном действии $BaCl_2$ и Na_2MoO_4, наблюдается выпадение осадка, особенно при концентрации хлорида бария, вдвое большей концентрации молибдата натрия ($c_{Ba} = 0{,}0335$ *M*; $c_{Mo} = 0{,}0167$ *M*).

Визуально-колориметрические наблюдения показали, что при сливании растворов солей указанных концентраций с субстратом моментально образуется осадок желтого цвета, но сам раствор приобретает темнокрасную окраску. Если наблюдать изменение цвета в процессе реакции, то темнокрасный цвет раствора при относительно большой концентрации H_2O_2 по мере выделения кислорода и уменьшения концентрации H_2O_2 переходит в желтый. После окончания опыта, при практически полном разложении перекиси водорода, т. е. после нагревания реакционной смеси на водяной бане в течение 30 мин., осадок становится белым, не содержащим перекисного кислород, а раствор — бесцветным.

По мере течения реакции объем осадка уменьшается, и в конце реакции его остается очень мало. Это указывает на то, что катализ осуществляется осадком. Однако в растворе, отделенном от осадка, происходит каталитическое разложение с выделением кислорода. Уже эти качественные наблюдения показывают, что в нашей системе образуется не менее двух промежуточных продуктов — один желтого цвета, плохо растворимый в воде, а второй темнокрасный, сравнительно более растворимый в воде.

В работе исследовалось влияние на скорость реакции различной концентрации соляной кислоты, повторного действия катализаторов, температуры и начальной концентрации перекиси водорода.

На рис. 1—4 по оси ординат откладывалась скорость реакции в *г-мол/л/мин*, а по оси абсцисс — концентрация субстрата в *г-мол/л*.

На рис. 1 представлены кинетические кривые, выражающие зависимость скорости реакции от начальной концентрации субстрата. Кривые получены в условно-нейтральной среде при 25° С и при эквимолярных концентрациях солей хлорида бария и молибдата натрия, равных 0,0167 *M*. Кривая *1* соответствует опыту с начальной концентрацией H_2O_2, равной ...6 *M*; кривая *2* — с начальной концентрацией H_2O_2, равной ...8 *M*. Из рисунка можно видеть, что начальная концентрация суб-

страта не влияет на скорость реакции. От начальной концентрации пер[...]киси водорода зависит состав образующихся промежуточных продукто[...] о чем говорит изменение порядка кривых в ходе катализа.

Кривая *2* в начале катализа возрастает и затем идет по уравнени[...] почти нулевого порядка, что соответствует образованию пероксида с бол[...]шим содержанием перекисного кислорода; образование такого продукт[...] почти не имеет места в опыте с небольшой начальной концентрацией H_2O[...]

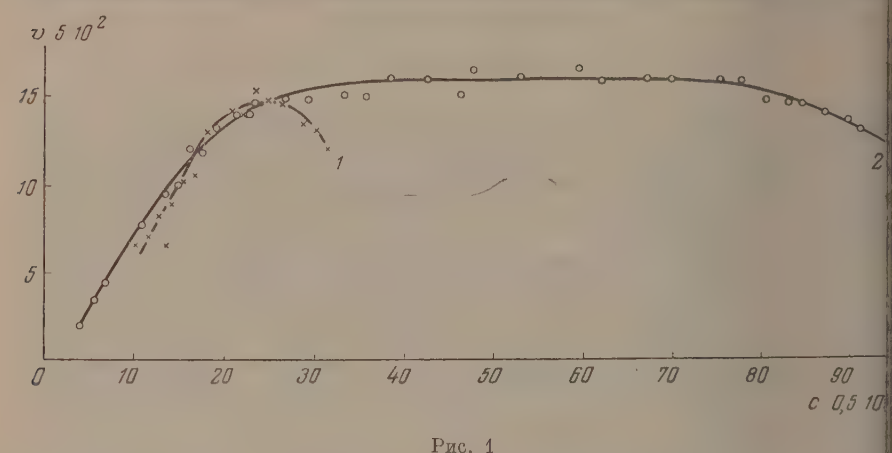


Рис. 1

К концу реакции кинетические кривые идут по уравнению первого п[...]рядка и накладываются друг на друга; последнее свидетельствует об о[...]разовании и разложении одного и того же продукта с меньшим содерж[...]нием перекисного кислорода при сравнительно малой концентрации H_2[...]

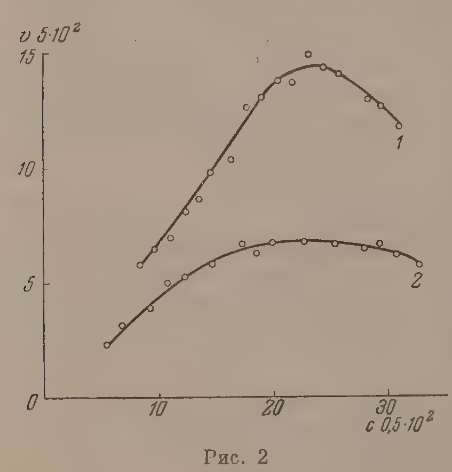


Рис. 2

Независимость скорости реакци[...] от начальной концентрации су[...]страта указывает на то, что пр[...]межуточные вещества образуют[...] моментально и обратимо.

Если сделанное заключен[...] верно, то скорость повторн[...] реакций и порядок их не долж[...] отличаться от скорости при пе[...]вичном действии катализаторов.

Были проведены опыты по из[...]чению повторного влияния кат[...]лизаторов на скорость реакци[...] Для этого в колбу с раствором п[...]сле окончания первичного опы[...] вносилась новая порция субстрат[...] Чтобы не увеличить значительн[...] объем реакционной смеси, прим[...]нялась концентрированная (40%[...] перекись водорода в количест[...] около 0,3 *мл*, и вновь производились кинетические измерения.

Рис. 2 иллюстрирует влияние первичного и вторичного действ[...] катализаторов на скорость разложения H_2O_2. Первичному опыту от[...]чает кривая *1*, вторичному — кривая *2*. Опыты выполнены при следу[...]щих условиях: концентрация H_2O_2 соответственно равна 0,16 и 0,17 *М*[...] концентрация солей в обоих опытах эквимолярная и равна 0,0167 *М*. Те[...]пература опытов + 25° С.

Как видно, при повторном опыте скорость реакции приблизительно два раза меньше, по сравнению с первичным опытом. Кинетическая криая первичного опыта имеет ярко выраженный максимум скорости, чего не наблюдается во вторичном опыте. Уменьшение скорости при вторичй реакции объясняется тем, что в первом случае прибавляется $BaCl_2$ Na_2MoO_4 к H_2O_2, а во втором слу-е H_2O_2 прибавляется к образовшемуся осадку $BaMoO_4$. При имодействии $BaMoO_4$ и H_2O_2 омежуточных продуктов получтся меньше, да и сам процесс лучения их, очевидно, происхо- медленнее. В первичном и втоином опытах мы меняли услои образования промежуточных одуктов, и это сказалось на скости реакции.

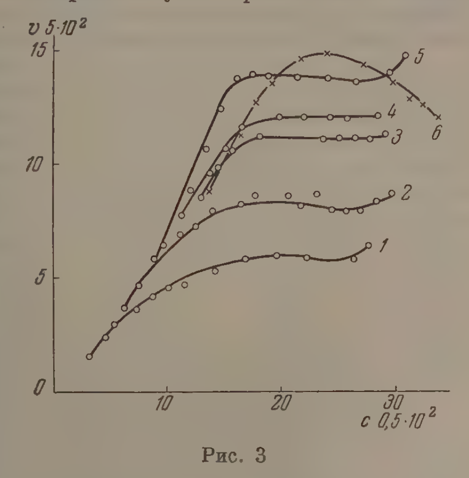


Рис. 3

Перейдем к рассмотрению влияния концентрации кислоты на скость катализа. Поставленные с этой лью опыты проводились при слеющих условиях: $c_{HCl} = 100 \cdot 10^{-4}$ M; $50 \cdot 10^{-4}$ M; $25 \cdot 10^{-4}$ M; $5 \cdot 10^{-4}$ M; $6{,}25 \cdot 10^{-4}$ M. Указани концентрациям кислоты соответствуют кривые *1—6* рис. 3. Во всех чаях $c_{Mo} = c_{Ba} = 0{,}0167$ M; $c_{H_2O_2} = 0{,}15$ M, температура 25°C. Кривая твечает условно нейтральной среде.

Как видно, скорость реакции значительно уменьшается при увеличе- концентрации кислоты, но при $c_{HCl} = 6{,}25 \cdot 10^{-4}$ M скорость реакции ачале катализа по своему значению приближается к величине максиа скорости реакции в условно нейтральной среде. Последующее увеение концентрации HCl до 0,01 M приводит к уменьшению скорости кции почти в два раза по сравнению с условно нейтральной средой. ересным является то, что характер зависимости кривых от наличной центрации субстрата изменяется в одинаковой последовательности, зависимо от концентрации кислоты, переходя от нулевого порядка к вому. Это позволяет сделать предположение об образовании одинако- количества промежуточных продуктов, различных по содержанию екисного кислорода. На рис. 3 хорошо заметно отсутствие максимума рости реакции в кислой среде, имевшего место в условно нейтральной це.

Уменьшение скорости катализа в кислой среде объясняется превращем катализаторов под влиянием ионов водорода из активных форм в оактивные, представляющие кислотные вещества. Причем, нетрудно числить по уравнению, приведенному в [1], какая часть активных каизаторов превращается в неактивное состояние по мере увеличения центрации кислоты. Если концентрация ионов H^+ увеличилась вдвое ,005 до 0,01 M, то из полученных результатов опыта скорость реакции ньшилась в 1,4 раза при общей эквимолярной концентрации первонаьно взятых катализаторов в реакционной смеси $c_{Mo} = c_{Ba} = 0{,}0167$ M. Концентрация неактивной формы катализаторов в более кислой среде на 0,00477 M, а оставшейся в активной форме равна 0,01193 M. Слетельно, количество активной формы катализаторов уменьшилось в раза, что и нашло свое количественное отражение в уменьшении скои катализа.

Для выяснения влияния температуры на скорость реакции были прошны опыты при 15, 25, 35° C. Кинетические кривые этих опытов предлены на рис. 4. Исследования проводились при $c_{Mo} = c_{Ba} = 0{,}0167$ M

и $c_{H_2O_2} = 0{,}17$ *M*, среда условно нейтральная. Кривые имеют ярко выраженный максимум, что также свидетельствует об одинаковом количестве образующихся промежуточных соединений независимо от температуры. Характер кривых говорит о том, что порядок реакции мало изменяется при изменении температуры, особенно в области относительно высоких температур, хотя при понижении температуры порядок реакции несколько приближается в начале реакции к нулевому. При повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в среднем приблизительно в 3,2 раза, что соответствует значению энергии активации, равному 21,2 *ккал*. Вследствие того, что порядок реакции при 15° несколько иной, чем при 25 и 35°, температурный коэффициент γ и энергия активации *E* не остаются строго постоянными на протяжении всего хода реакции.

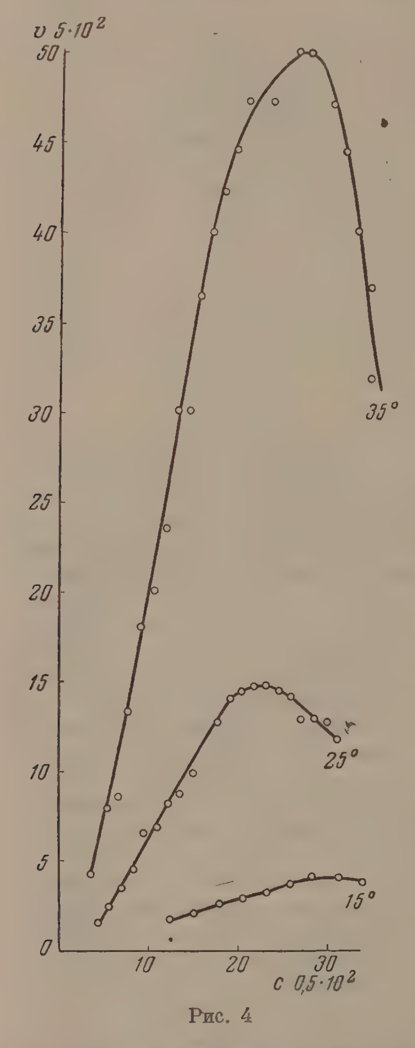


Рис. 4

Температурный коэффициент и энергия активации по мере уменьшения наличной концентрации H_2O_2 вследствие ее разложения возрастают, что указывает на возникновение в системе, по крайней мере, двух различных промежуточных продуктов, отличающихся прежде всего различным содержанием перекисного кислорода.

Последний этап исследования состоял в поисках и разработке методов получения перекисных продуктов, существование которых вытекает из данных кинетического анализа.

Реакцией обмена $BaCl_2 + Na_2MoO_4 = BaMoO_4 + 2NaCl$ в избытке $BaCl_2$ был получен осадок белого цвета $BaMoO_4$. Осадок отфильтровывался и промывался несколько раз дестиллированной водой до удаления ионов Cl^-. К 10 *мл* охлажденной приблизительно до —3,—5° 30% H_2O_2 прибавлялся свежеприготовленный влажный $BaMoO_4$ при перемешивании стеклянной палочкой. В результате осадок становился желтым или розовато-желтым, а раствор — красным. Осадок отфильтровывался, промывался охлажденным этиловым спиртом и анализировался. Результаты анализа приводят к формуле $BaMoO_6$. Полученный пермолибдат яркожелтого цвета, во влажном состоянии липкий. Можно приготовить пермолибдат и другим способом.

Если насыщенный раствор Na_2MoO_4 постепенно прибавлять к охлажденной до —3, —5° C 30% перекиси водорода при перемешивании и затем прибавить избыток $BaCl_2$, то образуется яркожелтый осадок состава $BaMoO_6$. Он отфильтровывался и промывался, как и в первом методе получения его, несколько раз охлажденным спиртом.

Следует указать на то, что метод получения перекисного проду

темнокрасного цвета явился довольно необычным для синтеза перекисных солей, и неожиданным было то, что при нагревании из раствора выпадали красивые темнокрасные кристаллы; удобнее всего продукт получать с применением более концентрированной H_2O_2.

Если к системе, содержащей желтый осадок и красный раствор (полученной при взаимодействии 30% H_2O_2 с катализаторами), прибавить значительно более концентрированную перекись водорода и слегка подогреть, то не только раствор, но и весь осадок становятся красными. (Нагревать следует лишь несколько выше комнатной температуры; при более высоком нагревании красный продукт начинает энергично распадаться с выделением кислорода.) Красный продукт отфильтровывался, промывался спиртом и анализировался. Состав его отвечает формуле $BaMoO_8$.

Представляет интерес превращение красного продукта на воздухе. При этом процессе из красного пермолибдата бария вначале получается продукт желтого цвета, затем кремового и, наконец, белого. Желтый продукт, получаемый при разложении на воздухе красного, соответствует формуле $BaMoO_6$, анализ кремового продукта приводит к формуле $BaMoO_5$; конечным продуктом превращения высшего пермолибдата бария является нормальный молибдат бария $BaMoO_4$ белого цвета. При разложении на воздухе желтого пермолибдата $BaMoO_6$ получается сначала продукт кремового цвета состава $BaMoO_5$ и затем белого $BaMoO_4$.

Таким образом только одно химическое объяснение катализа в растворах позволяет предвидеть течение многих процессов по аналогии с другими и дает понятие о количестве и идентификации промежуточных продуктов.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии перекиси водорода с молибдатом натрия и хлоридом бария образуются перекисные продукты — в растворе красного цвета (при сравнительно большой концентрации H_2O_2) и в осадке желтого цвета.

Скорость реакции уменьшается с увеличением концентрации ионов водорода.

Температурный коэффициент равен 3,2, и энергия активации равна 21,2 *ккал*. Кинетические кривые независимо от температуры, концентрации ионов H^+ и начальной концентрации субстрата почти все имеют более или менее выраженный максимум скорости.

2. Максимум кинетических кривых в координатах v, c при наблюдаемой независимости скорости катализа от начальной концентрации субстрата указывает на образование не менее двух промежуточных соединений.

Найдены условия получения этих перекисных продуктов; в результате выделено два пермолибдата бария: один яркожелтого цвета, второй — красного, и установлен их состав.

Поступила
29.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Богданов, Т. И. Беркенгейм и В. А. Щербинин, Журн. физ. химии, **30**, 889, 1956.

РЕФРАКТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО К ИССЛЕДОВАНИЮ ДИФФУЗИОННОГО РАСТВОРЕНИЯ $CuSO_4$

С. В. Горбачев и Е. И. Грабова

Первые указания на диффузионную природу процессов растворения твердых веществ и соответствующее уравнение для кинетики растворения были даны А. Н. Щукаревым [1] в 1896 г. Лишь через год Нойс и Уитней [2] повторно дали расчет кинетики растворения твердого вещества в жидкости.

Вскоре Нернст [3] предложил распространить эти взгляды на все гетерогенные процессы. Лимитирующей стадией гетерогенных реакций он считал диффузию вещества к границе реагирующих фаз.

Экспериментальное подтверждение эта идея нашла в работах Бруннера и Толлочка [4], Бруннера [5] и Эхольма [6].

Позже появился ряд работ Эриксон-Аурена и Пальмера [7], [8], Дукера [9], Вильдермана [10], Гапона [11] и других, в которых авторы отрицали решающую роль диффузии в процессах растворения. Из них Вильдерман наиболее резко высказался против теории Нернста.

Много работ, в том числе и Эйкена [12], посвящено изучению диффузионного слоя и его роли в процессах растворения. Было показано, что толщина диффузионного слоя зависит от коэффициента диффузии, скорости конвекции и перемешивания жидкости.

Вопросы растворения ультрамикроскопических частиц освещаются в работах Берена и Траубе [13] и Р. Л. Мюллера [14]. В. А. Франк-Каменецкий [15] указал на целесообразность аналогии с теорией теплопередачи для описания диффузионных процессов.

Все вышеуказанные работы посвящены общей теории гетерогенных реакций. В литературе мало данных о фактическом распределении концентрации вещества в толще слоя в процессе растворения.

Недавно был опубликован подробный и хорошо составленный обзор оптических методов измерения скорости диффузии в статье К. В. Чмутова и И. Я. Слонима [16]. К нему можно добавить краткие сведения по микрометодам Фюрта и Цубера [17]. Первый из них, колориметрический, излагается во многих книгах по коллоидной химии, например, в известных книгах Н. П. Пескова и Е. М. Александровой, А. В. Думанского и др.

Способ Цубера [18, 19] применяется к бесцветным растворам. Ячейка для диффузии размерами 20×10×1 *мм* соединена с прямоугольной стеклянной призмой. Лучи падают на гипотенузную сторону призмы, проникают через нее в кювету, где отклоняются в зависимости от коэффициента преломления сред. Выход лучей из боковой стороны кюветы наблюдается визуально при помощи микроскопа, который стоит на значительном расстоянии от кюветы. Точность измерения при этом снижается в результате того, что лучи на этом пути отклоняются в вертикальном направлении в зоне градиента концентрации [20, 21].

Оба метода позволяют делать измерения в короткие сроки и не прибегать к очень точному термостатированию. Ошибки методов, однако, очень велики.

Кроме того, за последнее время успешно развиваются исследования диффузии электролитов в работах Я. П. Гохштейна [22—24], который испол

зовал и несколько усовершенствовал метод И. В. Обреимова. Этот метод, основанный на определении числа и размеров интерференционных полос, возникающих в результате френелевой диффракции, позволяет достигать высокой точности измерения коэффициентов диффузии, что и имеет место в указанных работах Я. П. Гохштейна. Но этим методом затруднительно пользоваться в тех случаях, когда в исследуемой зоне диффузии захватывается широкий диапазон концентраций. Преимущества и ограничения этого метода сходны с теми, которые встречаются при применении интерферометра.

В настоящей работе описан новый рефрактографический метод исследования процесса растворения, даются результаты исследования диффузионной кинетики растворения в воде. Экспериментальные данные сопоставлены с теоретически рассчитанным распределением вещества в растворе при разных продолжительностях процесса растворения.

Предлагаемый нами метод рефрактографического исследования кинетики диффузионного растворения основан на измерении коэффициента преломления в ходе процесса растворения, без всякого нарушения естественного распределения вещества в системе. Осуществляется он при помощи призмы полного внутреннего отражения и позволяет изучать значительную толщину слоя жидкости (в зависимости от высоты призмы).

Основной частью установки является кювета, изображенная на рис. 1. Катетная сторона призмы полного внутреннего отражения является одной из стенок кюветы. Размеры кюветы — 86 × 40 × 82 *мм*. Кювета установлена на пластинке из темного стекла. Дно ее изготовлено также из пластинки темного стекла. Все это способствует четкости границы светлого и темного поля. Стенка кюветы, через которую входят лучи, сделана из плоскопараллельной пластинки оптического стекла. Эта пластинка склеивается с призмой таким образом, чтобы входящий луч скользил по катетной стороне призмы. Шов делается со стороны гипотенузной грани призмы. На другой катетной грани призмы, через которую выходят отклоненные в кювете лучи, жестко закреплена миллиметровая сетка, нанесенная на стеклянную пластинку. На сетке стрелками отмечены две взаимно перпендикулярные линии, выполняющие роль осей координат. Сверху кювета закрывается притертой пластинкой.

Рис. 1. Кювета. *1* — призма полного внутреннего отражения; *2* — сторона кюветы, через которую входит луч; *3* — пластинка из темного стекла, на которой установлена кювета; *4* — дно кюветы; *5* — миллиметровая сетка на катетной стороне призмы, через которую выходит луч

Схема установки изображена на рис. 2.

От точечной лампы *1* (мощностью в 4 W) и конденсора *2* параллельный пучок света проходит через щель *10*, защищенную затвором *9*, в затемненную камеру *3*. Внутри камеры помещается подставка *4* для кюветы, состоящая из шести металлических плит весом по 4 *кг* каждая, переложенных губчатой резиной.

Параллельный пучок света проникает внутрь кюветы, заполненной исследуемым раствором, под определенным углом, так чтобы он скользил по катетной стороне призмы. От своего первоначального пути лучи отклоняются в горизонтальном направлении в зависимости от коэффициента преломления исследуемого вещества, а следовательно, и концентрации его. Затем лучи проникают в призму полного внутреннего отражения. В ней они частично отражаются в направлении гипотенузной стороны, а большая часть лучей выходит через катетную сторону. Последние проходят через миллиметровую сетку *7* и фиксируются на фотопластинке *8*. Фотопластинка помещается эмульсией вплотную к сетке. Это необходимо, так как предварительными опытами показано, что при наличии воздушного слоя между призмой и фотопластинкой лучи сильно отклоняются в вертикальном направлении.

Опыты производились следующим образом. На дно кюветы помещается исследуемая соль в виде тонкого порошка. Соль заливается дестиллированной водой так чтобы смочить ее. Через небольшой промежуток времени в этом слое образуется на-

сыщенный раствор. Затем сверху, с соблюдением всех мер предосторожности, наливается дестиллированная вода. Начинается процесс диффузии $CuSO_4$ из слоя насыщенного раствора в толщу слоя воды вверх. Картина этой диффузии, а следовательно, и изменение градиента концентрации во времени регистрируется путем фотографирования хода лучей. На изображении получалось освещенное поле, ограниченное с одной стороны кривой, отражающей картину распределения вещества по высоте кюветы. Эта кривая изменяется во времени. В качестве примера приведены фотографии на рис. 3—7.

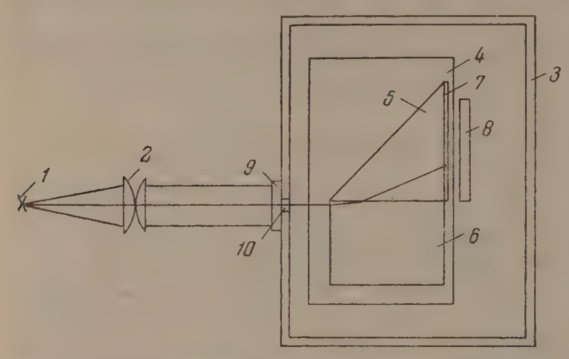


Рис. 2. Схема установки. *1* — источник света; *2* — конденсор; *3* — камера; *4* — амортизационная подставка; *5* — призма полного внутреннего отражения; *6* — кювета; *7* — миллиметровая сетка; *8* — фотопластинка; *9* — затвор; *10* — щель

Анализ изображения проводился при помощи универсального измерительного микроскопа УИМ-21. Точность измерения 10^{-4} *мм*.

Для оценки масштаба отклонения луча в зависимости от концентрации вещества была построена калибровочная кривая. Кювета наполнялась водой, а потом поочередно раствором $CuSO_4$ разных известных концентраций.

Коэффициенты преломления калибровочных растворов были измерены на прецизионном рефрактометре ИАФ-23 с точностью до 10^{-5}.

Анализ калибровочной кривой приводит к заключению, что точность предлагаемого метода 10^{-4}, т. е. порядка точности рефрактометра.

При сопоставлении микрометода Цубера и предлагаемого нами рефрактографического метода можно сделать вывод, что, во-первых, микрометод Цубера позволяет измерять диффузию при незначительных толщинах слоев растворов, так как его кювета имеет размеры $20 \times 10 \times 1$ *мм*, в то время как рефрактографический метод позволяет измерять значительные толщины слоя: $400 \times 400 \times 900$ *мм*. Во-вторых, ход лучей в методе Цубера совсем иной, чем в рефрактографическом методе. В методе Цубера лучи падают на гипотенузную сторону призмы, проникают через нее в кювету и выходят через стенку кюветы. В рефрактографическом методе лучи пускаются скользящим пучком по катетной стороне призмы полного внутреннего отражения, преломляются и выходят на другой ее катетной стороне. В-третьих, в методе Цубера при помощи микроскопа ведется визуальный отсчет, в то время как рефрактографический метод дает рефрактограмму, которую можно потом анализировать. Наконец, в методе Цубера микроскоп, через который ведутся наблюдения, стоит на значительном расстоянии от кюветы, поэтому лучи, проходя через зону градиента концентрации, а затем через воздушный слой, сильно отклоняются в вертикальном направлении. Эта слабая сторона ликвидирована в рефрактографическом методе, так как фотопластинка прикладывается эмульсией вплотную к шкале при выходе лучей из призмы.

В результате диффузии вещество из слоя насыщенного раствора поднимается и проникает в среду растворителя. Рассмотрим стадию процесса, при которой наличие верхней границы еще не дает себя чувствовать, и процесс протекает так, как если бы высота столба растворителя x была бесконечной.

Задача заключается в расчете распределения концентрации c по высотам столба жидкости x в разные моменты времени τ от начала диффузии.

Так как в ходе процесса диффузии в систему растворенное вещество не вводится и из системы не удаляется, мы имеем случай диффузии без источника. Поэтому данный процесс должен подчиняться второму закону Фика

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \tag{1}$$

где D — коэффициент диффузии. Начальные условия, строго говоря, описываются разрывной функцией, так как в непосредственной близости к

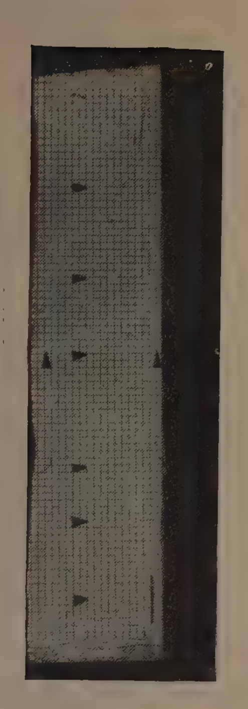


Рис. 3

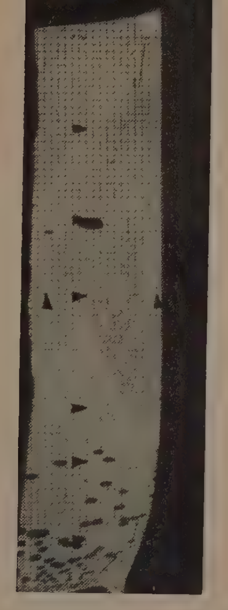


Рис. 5



Рис. 7

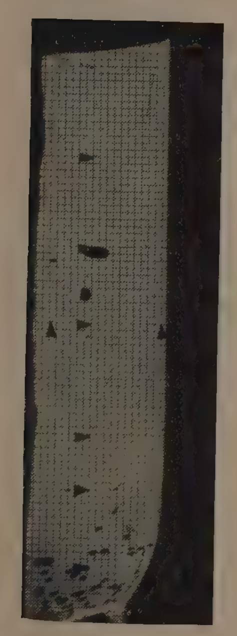


Рис. 4



Рис. 6

Рис. 3. Дестиллированная вода
Рис. 4. Диффузия $CuSO_4$ в воду в течение 10 час.
Рис. 5. Диффузия $CuSO_4$ в воду в течение 25 час.
Рис. 6. Диффузия $CuSO_4$ в воду в течение 50 час.
Рис. 7. Диффузия $CuSO_4$ в воду в течение 100 час.

оверхности растворяемого вещества при $x = 0$ раствор является насыщенным $c = c_0$, но, поскольку процесс диффузии еще не начался $\tau = 0$, прилегающих слоях растворителя растворимое вещество еще не появилось, и при $x > 0$ будем иметь $c = 0$. Следовательно, для $x > 0$ будем иметь $c(x, 0) = 0$. Краевое условие указывает значение c при $x = 0$. для всех моментов времени τ на самой поверхности растворяемого вещества раствор является ненасыщенным $c(0, \tau) = c_0$.

Итак, нужно найти решение уравнения Фика (1) с учетом указанных граничных условий.

Поскольку x входит под знаком второй производной, следовательно, при решении должно иметь место двукратное интегрирование и должны появиться две постоянные интегрирования, которые мы обозначим через и B.

Не останавливаясь на рассмотрении способа нахождения вида соответствующего интеграла, отметим, что выражение

$$c_0 - c = \frac{c_0 A}{\sqrt{\tau}} e^{-(x-B)^2/4D\tau} \tag{2}$$

является интегралом уравнения (1). Для проверки правильности этого интеграла выполним дифференцирование так, чтобы можно было сопоставить результат с уравнением (1). Для этого прежде всего найдем производную по времени $\partial c/\partial\tau$:

$$\frac{\partial c}{\partial\tau} = \frac{c_0 A}{2\tau^{3/2}} e^{-(x-B)^2/4D\tau} - \frac{c_0 A (x-B)^2}{4D\tau^{5/2}} e^{-(x-B)^2/4D\tau}. \tag{3}$$

Теперь найдем значение второй производной от c по расстоянию

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0 A (x-B)}{2D\tau^{3/2}} e^{-(x-B)^2/4D\tau}, \tag{4}$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{c_0 A}{2D\varepsilon^{3/2}} e^{-(x-B)^2/4D\tau} - \frac{c_0 A (x-B)^2}{4D^2\tau^{5/2}} e^{-(x-B)^2/4D\tau}. \tag{5}$$

Если сопоставить уравнения (3) и (5), то можно заметить, что они отличаются только на множитель D; вводя поправку на этот множитель, получим

$$\frac{\partial c}{\partial\tau} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Тем самым мы пришли к уравнению (1), и этим доказано, что уравнение (2) действительно является решением уравнения диффузии (1).

Полезно рассмотреть уравнение (4). Оно выражает значение градиента концентрации на разных расстояниях x от поверхности растворяемого вещества в разные моменты τ после начала процесса диффузии. Из этого уравнения можно, в частности, получить выражение для градиента концентрации у самой поверхности растворяемого вещества. При $x = 0$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{c_0 AB}{2D\tau^{3/2}} e^{B^2/4D\tau}. \tag{6}$$

Из этого выражения видно, что в начальный момент процесса диффузии, при $\tau = 0$, когда растворяемое вещество соприкасается с чистым растворителем

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{\substack{x=0\\ \tau=0}} = \infty.$$

Когда же процесс диффузии будет продолжаться достаточно долго, $\tau \to \infty$, и растворямое вещество будет соприкасаться с раствором практически почти насыщенным, тогда

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{\substack{x=0\\ \tau=\infty}} = 0.$$

Для того чтобы уравнение (2) можно было использовать для расчетов необходимо определить значения постоянных интегрирования A и B Естественно сделать это, исходя из граничных условий. Как указывалось, до начала диффузии при $x = 0$ будем иметь $c = c_0$, а для $x >$ (имеем $c = 0$. Рассматривая уравнение (2), однако, можно заметить, что условие $\tau \to 0$ не дает возможности определить значение постоянных A и B, хотя значение c в этом случае нам известно.

Второе условие говорит, что при $x = 0$ концентрация $c = c_0$ при все значениях τ. Между тем уравнение (2) для $x = 0$ принимает вид

$$c_0 - c = \frac{c_0 A}{\sqrt{\tau}} e^{B^2/4D\tau} = 0.$$

Из этого равенства найти значения A и B также не удается. Поэтому сле дует применить более общий метод рассмотрения. Задача состоит в сле дующем: нужно найти такое решение уравнения (1), которое соответство вало бы принятым граничным условиям и могло быть представлено бе неопределенных постоянных интегрирования.

Для этого прежде всего отметим, что решение (2) не только справед ливо при любых значениях A и B, но и сумма выражений вида (2) с раз ными значениями A и B также будет решением уравнения (1). Инач говоря,

$$c_0 - c = \frac{c_0 A_1}{\sqrt{\tau}} e^{-(x-B_1)^2/4D\tau} + \frac{c_0 A_2}{\sqrt{\tau}} e^{-(x-B_2)^2/4D\tau} + \ldots$$

$$\ldots + \frac{c_0 A_n}{\sqrt{\tau}} e^{-(x-B_n)^2/4D\tau} = \sum_n \frac{c_0 A_n}{\sqrt{\tau}} e^{-(x-B_n)^2/4D\tau} \quad (7$$

тоже будет решением уравнения (1). Наконец, если B будет принимат бесконечное множество значений, соответствующих непрерывному изм нению некоторой переменной ε, причем каждому значению ε соответству свое значение A и тем самым $A = \varphi(\varepsilon)$, в таком случае

$$c_0 - c = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\varepsilon) e^{-(x-\varepsilon)^2/4D\tau} d\varepsilon \quad (8$$

также является решением (1).

Появление интеграла, в который входит $\varphi(\varepsilon)$, имеет назначением д стижение такой гибкости решения, которая безусловно допускала б согласование с весьма разнообразными начальными условиями. Для в явления этой возможности целесообразно ввести новую вспомогательну переменную ζ, определяемую соотношением

$$\varepsilon = x + 2\zeta\sqrt{D\tau}, \quad d\varepsilon = 2\sqrt{D\tau}\, d\zeta; \quad ($$

$$c_0 - c = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x + 2\zeta\sqrt{D\tau}) e^{-\zeta^2} 2\sqrt{D\tau}\, d\zeta =$$

$$= \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x + 2\zeta\sqrt{D\tau}) e^{-\zeta^2} d\zeta.$$

Заметим при этом, что при $\tau \to 0$ будем иметь

$$\varphi(x + 2\zeta\sqrt{D\tau}) \to \varphi(x).$$

Таким образом $\varphi(\varepsilon)$ выражает собой начальное распределение концентр ции при $\tau = 0$. При этом $\varphi(\varepsilon)$ может быть какой угодно непрерывн функцией и даже быть кусочно-непрерывной функцией.

Таким образом, решение уравнения диффузии (1) в форме уравнен (8) является достаточно гибким для того, чтобы его можно было приве

в согласие с самыми разнообразными начальными распределениями концентрации, охватываемыми выражением $\varphi(\varepsilon)$.

Приведенные выражения дают описание диффузии в ничем не ограниченном пространстве. Нас интересует случай, когда диффузия протекает в полуограниченном пространстве. Это означает, что реальный интерес представляют те процессы диффузии, которые протекают в области $\varepsilon > 0$. Через донышко сосуда вещество не диффундирует. Для того чтобы решение задачи для неограниченного пространства можно было применить к случаю полуограниченного пространства, нужно соблюсти условие, что вещество из одного полупространства заведомо не может переходить в другое полупространство. Это, очевидно, достигается в том случае, если концентрация вещества при $x = 0$ в ходе всего процесса оказывается равной нулю. Вообще говоря, такой случай можно реализовать, учитывая неограниченную варьируемость $\varphi(\varepsilon)$. Для нас область $\varepsilon > 0$ является реальной. Область $\varepsilon < 0$ является только мыслимой, и мы можем наделить ее любыми свойствами. Зададимся таким условием

$$\varphi(\varepsilon) = -\varphi(-\varepsilon). \tag{10}$$

Тогда решение задачи для неограниченного пространства (8) можно будет преобразовать в таком виде

$$c_0 - c = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\varepsilon)\, e^{-(x-\varepsilon)^2/4D\tau}\, d\varepsilon =$$

$$= \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \int_{-\infty}^{0} \varphi(\varepsilon)\, e^{-(x-\varepsilon)^2/4D\tau}\, d\varepsilon + \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \int_{0}^{\infty} \varphi(\varepsilon)\, e^{-(x-\varepsilon)^2/4D\tau}\, d\varepsilon =$$

$$= \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \int_{-\infty}^{0} -\varphi(-\varepsilon)\, e^{-(x+\varepsilon)^2/4D\tau}\, d\varepsilon + \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \int_{0}^{\infty} \varphi(\varepsilon)\, e^{-(x-\varepsilon)^2/4D\tau}\, d\varepsilon =$$

$$= \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \int_{0}^{\infty} \varphi(\varepsilon)\, [e^{-(x-\varepsilon)^2/4D\tau} - e^{-(x+\varepsilon)^2/4D\tau}]\, d\varepsilon. \tag{11}$$

Справедливость этого решения для неограниченного пространства ранее была доказана. Но в таком виде, который дан уравнением (11), это решение применимо уже для полупространства, так как оно выведено с использованием дополнительного условия, заключающегося в том, что вещество из одного полупространства заведомо не проникает в другое полупространство.

Если исходная концентрация во всех точках полупространства одинакова и равна $c_{\text{исх}}$, а на границе $x = 0$ она равна c_0, тогда уравнение (11) можно упростить и привести его к такому виду, при котором вычислительная работа крайне упрощается.

Для этого уравнение (11) представим в виде разности двух интегралов. В первом из них примем $\varepsilon = x + 2\zeta\sqrt{D\tau}$, а во втором $\varepsilon = -x - 2\zeta\sqrt{D\tau}$:

$$c_0 - c = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\infty} \varphi(x + 2\zeta\sqrt{D\tau}\, e^{-\zeta^2}\, 2\sqrt{D\tau}\, d\zeta -$$

$$- \frac{c_0}{2\sqrt{\pi D\tau}} \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\infty} \varphi(-x - 2\zeta\sqrt{D\tau})\, e^{-\zeta^2}\, 2\sqrt{D\tau}\, d\zeta.$$

Пределы интегрирования, относящиеся к величине ε, также нужно переписать. При этом следует обратить внимание на то, что в первом

интеграле при $\varepsilon = 0$ будем иметь $\zeta = -x/2\sqrt{D\tau}$, а во втором интеграле при $\varepsilon = 0$ имеем $\zeta = x/2\sqrt{D\tau}$.

Кроме того, согласно принятому условию, исходная концентрация во всех частях системы одинакова и равна нулю. Поэтому

$$[\varphi(\varepsilon)]_{\tau=0} = [\varphi(x)]_{\tau=0} = K;$$

$$|c_0 - c|_{\tau=0} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{-x/2\sqrt{D\tau}}^{\infty} Ke^{-\zeta^2} d\zeta + \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{x/2\sqrt{D\tau}}^{\infty} Ke^{-\zeta^2} d\zeta =$$

$$= \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} K \int\limits_{-x/2\sqrt{D\tau}}^{\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta + \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} K \int\limits_{\infty}^{x/2\sqrt{D\tau}} e^{-\zeta^2} d\zeta =$$

$$= \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} K \int\limits_{-x/2\sqrt{D\tau}}^{x/2\sqrt{D\tau}} e^{-\zeta^2} d\zeta = \frac{2c_0}{\sqrt{\pi}} K \int\limits_{0}^{x/2\sqrt{D\tau}} e^{-\zeta^2} d\zeta. \quad (12)$$

Значения этого интеграла обозначаются или $\Phi(x/2\sqrt{D\tau})$, или $\mathrm{erf}(x/2\sqrt{D\tau})$ и называются или интегралом вероятности, или функцией ошибок и приводятся в виде таблиц во многих справочниках и монографиях:

$$\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right) = \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{0}^{x/2\sqrt{D\tau}} e^{-\zeta^2} d\zeta. \quad (13)$$

Когда $\tau \to 0$, будем иметь $x/2\sqrt{D\tau} \to \infty$. Между тем

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{0}^{\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta = 1.$$

Поэтому при $\tau = 0$

$$c_0 - c = c_0 K.$$

При этом $c = 0$; следовательно, $K = 1$. Поэтому выражение для концентрации, как функция x и τ, будет в нашем случае иметь вид

$$c_0 - c = c_0 \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right) = \frac{2c_0}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{0}^{x/2\sqrt{D\tau}} e^{-\zeta^2} d\zeta. \quad (14)$$

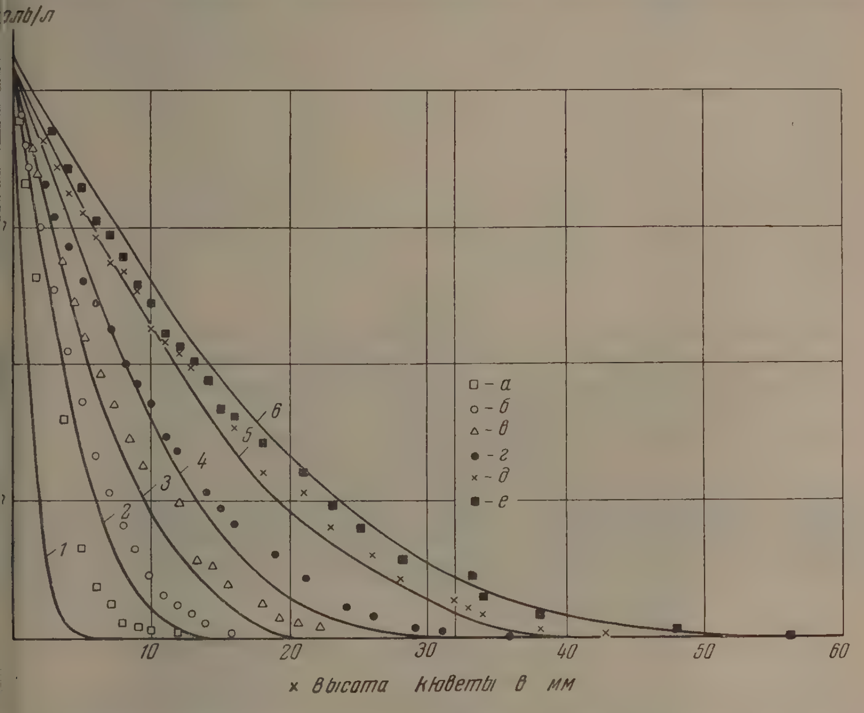
Выполним в качестве примера подсчет для случая растворения $CuSO_4$ в воде при 20°. Растворимость $CuSO_4$ при этой температуре c_0 = 20,9 *г*/100 *г* H_2O (Справочник химика, III, стр. 81). Удельный вес этого раствора можно принять равным 1,968. Поэтому растворимость в молях на 1 *см*^{3} можно принять равной 0,002133. Коэффициент диффузии $CuSO_4$ в зависимости от концентрации имеет значения от 0,39 до $0{,}23 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2}/*сутки* (Справочник химика, III, стр. 53). Переходя от суток к секундам, исправив опечатку в справочнике и беря среднее значение, получим $D = 3{,}59 \cdot 10^{-6}$ *см*^{2}/*сек*. Вычисления по уравнению (14) целесообразно основывать на выражении

$$c = c_0 \left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D\tau}}\right)\right].$$

Зададимся, для примера, $\tau = 10$ час. = 36000 сек. и $x = 0{,}5$ *см*. Тогда $x/2\sqrt{D\tau} = 0{,}69435$. По таблицам находим $\Phi(x/2\sqrt{D\tau} = \Phi$ $(0{,}6944) = 0{,}67388$; $c = 0{,}000696$ *моль*/*см*^{3} = 0,696 *моль*/*л* = 0,696 *ммоль*/*см*^{3}.

Результаты подсчетов распределения концентрации через 1 час, через ..., 50, 100 и 150 час. показаны на рис. 8 линиями.

Точки, прилегающие к соответствующим кривым, получены экспериментально при помощи предлагаемого выше рефрактографического метода. На рис. 8 видно, что характер кривых, полученных на основании



...с. 8. Кинетика диффузионного растворения $CuSO_4$ в воде. *1* — 1 час, *2*—10 час., ...—25 час., *4*—50 час., *5*—100 час., *6*—150 час.; *а* — через 1 час, *б* —через 10 час., *в* — через 25 час., *г* — через 50 час., *д* — через 100 час., *е* — через 150 час.

...оретических подсчетов и экспериментальных данных, согласуются более или менее удовлетворительно. Отклонения экспериментальных данных от теоретических в области малых концентраций объясняются двумя ...ричинами. Во-первых, при расчете, как указано выше, взято значение ...эффициента диффузии среднее из величин, довольно сильно отличающихся друг от друга, и более близко стоящее к растворам высокой концентрации. Этим также и объясняется то, что экспериментальные точки ...ересекают теоретические кривые примерно в середине. Во-вторых, трудно ...аполнить кювету, не допустив ни малейшего перемешивания. Поэтому ... первые моменты соль у нижних слоев быстрее продвигается кверху, ...ем это полагает теория. Это наглядно видно из кривой, изображающей ...иффузию в течение часа.

При анализе учитывалась толщина слоя соли на дне. На рис. 3—7 ...идно, что на дне в начале опыта остается слой насыщенного раствора ... постоянной концентрацией. Толщина этого слоя уменьшается по мере ...ечения процесса от 3 *мм* до нуля. Следует отметить также, что на рис. 3—7 ...аблюдается выделение воздуха в виде пузырьков при растворении соли. ...ричем эти пузырьки, как видно из рисунков, лишь увеличиваются в ...бъеме, но не всплывают. Это значит, что они не перемешивают раствора ... течение процесса.

Исходя из экспериментальных кривых, можно найти коэффициен диффузии для каждой конкретной концентрации. Задача решается пр помощи второго закона Фика.

Как известно, условие постоянства коэффициента диффузии вводитс лишь при интегрировании уравнения (1). В его дифференциальной форм коэффициент диффузии D выступает переменной величиной. Поэтому дл

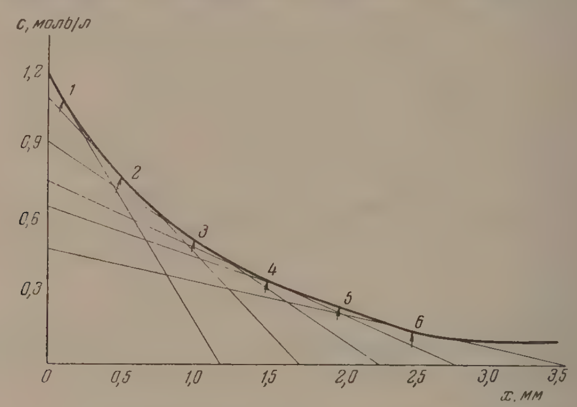


Рис. 9. Зависимость dc/dx от x при диффузионном растворении $CuSO_4$ в воде

исследования поставленной задачи мы применяем дифференциальну форму второго закона Фика и решаем уравнение графически, анализиру результаты экспериментов. Значения производной $\partial c/\partial x$ находим граф

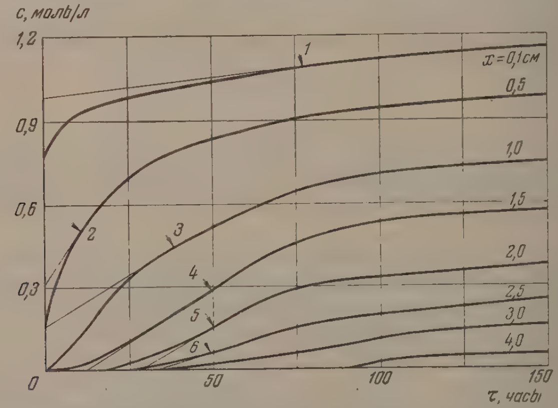


Рис. 10. Изменение концентрации во времени для определенных слоев раствора $CuSO_4$ в процессе диффузии

ческим дифференцированием экспериментальной кривой для ряда прои вольно выбранных точек. Затем строим кривую $\partial c/\partial x = \psi(x)$, п казанную на рис. 9, и определяем по ней $\partial^2 c/\partial x^2$, аналогично преды щему. Для определения $\partial c/\partial \tau$ строим семейство кривых $c = f(\tau)$ экспериментальным данным, которые приведены на рис. 10. Каждая кр вая соответствует определенному, выбранному нами ранее значению Графически находим значение $\partial c/\partial \tau$ для соответствующих точек. Пс ставляя все полученные таким образом данные в уравнение (1), опре ляем значения коэффициентов диффузии для каждой выбранной на точки слоя жидкости. Результаты приведены в таблице.

Зависимость коэффициента диффузии от концентрации для $CuSO_4$

Номера точек по рис. 9 и 10	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
асстояние x от дна до уровня рассматриваемого слоя раствора в *см*	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
— концентрация $CuSO_4$ в *моль/л*	1,298	0,792	0,54	0,36	0,24	0,138
—коэффиц. диффузии 10^{-6} *см*^{2}*/сек*	2,16	2,90	7,45	11,1	11,0	11,5

Приведенные экспериментальные данные служат подтверждением и роверкой предлагаемого рефрактографического метода.

ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе предлагается рефрактографический метод сследования процессов диффузии. Метод позволяет фотографически реистрировать распределение диффундирующего вещества в слое жидкости ысотой до 10 *см* в различных стадиях диффузионного процесса.

2. Указанный метод применен к исследованию кинетики растворения uSO_4 в воде.

3. Экспериментальные данные сопоставлены с теоретическим расчетом роцесса диффузионного растворения без конвекции. При применении средненных значений коэффициента диффузии теоретический расчет аходится в относительно удовлетворительном согласии с опытными данными.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
1.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Ничик, Журн. физ. химии, **23**, 871, 1949.
2. A. A. Noyes u. W. R. Whitnay, Zs. phys. Chem., **23**, 689, 1897.
3. W. Nernst, Theoretische Chemie, 3. Aufl., Stuttgart, 9, 539, 1900.
4. E. Brunner u. St. Tolloczko, Zs. phys. Chem., **35**, 283, 1900.
5. E. Brunner, Zs. phys. Chem., **47**, 56, 1904.
6. W. Öholm, Zs. Phys. Chem., **50**, 309, 1904; **70**, 378, 1910.
7. Ericson-Auren, Zs. anorg. Chem., **18**, 83, 1898; **27**, 209, 1901; Zs. phys. Chem., 45, 132, 1903.
8. Ericson-Auren u. Palmer, Zs. phys. Chem., **56**, 689, 1906.
9. K. Drucker, Zs. phys. Chem., **36**, 639, 1901.
0. D. Wildermann, Zs. phys. Chem., **30**, 384, 1899; **66**, 455, 1909.
1. Е. Н. Гапон, ЖРФ-ХО, ч. хим., **61**, 369, 1929.
2. A. Eucken, Zs. Elektrochem., **38**, 341, 1932.
3. O. v. Behren u. J. Traube, Zs. phys. Chem. (A), **138**, 85, 1928; **146**, 1,1930,
4. Р. Л. Мюллер, Журн. физ. химии, **7**, 388, 1936.
5. В. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд-во АН СССР, 1947.
6. К. В. Чмутов и И. Я. Слоним, Успехи химии, **29**, 142, 1950; ДАН, 69, 223, 1949; Журн. физ. химии, **24**, 1383, 1950; **25**, 296, 1951.
7. R. Furth, R. Zuber, Zs. f. Phys., **91**, 609, 1934.
8. R. Zuber, Zs. f. Phys., **79**, 280, 1932.
9. R. Zuber, Phys. Zs., **30**, 882, 1929.
0. А. Вайсбергер, Физические методы органической химии, ИИЛ, М. т. I, 1950, стр. 319.
1. П. В. Афанасьев, ДАН, **58**, 1383, 1947.
2. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, **22**, 871, 1948.
3. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, **26**, 224, 1952.
4. Я. П. Гохштейн, Журн. физ. химии, **26**, 336, 1952.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. ИНИЦИИРОВАННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ СИСТЕМАМИ

I. О РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМАХ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕКИСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Т. М. Гриценко и С. С. Медведев

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА

Относительно механизма инициирования полимеризации перекисным соединениями был высказан ряд различных предположений, подтверж давшихся как данными кинетических исследований, так и непосредствен ным изучением строения конечных групп в молекулах образующихся по лимеров.

Для объяснения различного характера кинетических зависимосте при полимеризации (различные порядки реакции по мономеру), в частно сти, Матесоном [1] и Х. С. Багдасарьяном [2] развивались (применитель к вопросам инициирования перекисными соединениями) представлени о мономолекулярных реакциях распада на радикалы [3]. Согласно эти представлениям первичной реакцией здесь всегда является мономолеку лярный распад перекиси с образованием двух радикалов, способных взаимодействию как с молекулами мономера (инициирование), так между собою (так называемая «первичная рекомбинация»). В зависимо сти от соотношения между скоростями этих двух реакций, т. е. от эффе тивности инициирования, можно получить общий порядок реакции п мономеру от 1 до $^3/_2$. Таким образом, при данном рассмотрении совершенн исключается вопрос о возможности образования комплекса из молеку мономера и перекисного соединения, распад которого мог бы повести образованию свободных радикалов, или возможности непосредственног взаимодействия между молекулами перекиси и мономера.

Однако результаты экспериментального исследования, полученны при изучении инициирования полимеризации метакриловой кислот и нитрила акриловой кислоты гидроперекисью кумола в водном растворе заставляют возвратиться к рассмотрению вопроса о возможности, пр известных условиях, непосредственного взаимодействия между перекис ным соединением и мономером.

Это исследование было поставлено в связи с изучением инициировани полимеризации в водных растворах окислительно-восстановительным системами с участием гидроперекиси кумола для получения недоста щих сведений о полимеризации указанных мономеров в водных раствора в присутствии одной лишь гидроперекиси кумола.

ИСХОДНЫЕ ПРОДУКТЫ

Метакриловая кислота $CH_2 = C(CH_3) - COOH$. Технический про дукт очищался перегонкой в вакууме и многократным вымораживанием. Полученны продукт содержал 99,9% метакриловой кислоты: $d_4^{20} = 1,0158$; $n_D^{20} = 1,4302$.

Нитрил акриловой кислоты $CH_2{=}CH{-}CN$. Технический продук освобождался от ингибитора встряхиванием с 0,5%-ным раствором $NaOH$, промы

вался водой, высушивался хлористым кальцием и дважды перегонялся при атмосферном давлении: т. кип.= 77° С; d_4^{20}=0,8057; n_D^{20}=1,3912.

Гидроперекись α-кумила (гидроперекись кумола) $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$. Применявшийся продукт содержал от 96 до 98% активной гидроперекиси в различных партиях.

Растворители: Вода — бидистиллат; вторая перегонка проводилась с щелочным раствором перманганата калия. Бензол — криоскопический, очищенный от непредельных и сернистых соединений, тщательно высушенный (над металлическим натрием) и перегнанный. Ацетон — очищенный поташом, высушенный хлористым кальцием и перегнанный. N,N'-диметилформамид — перегнанный.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для наблюдения за скоростью полимеризации была использована дилатометрическая методика.

Скорость полимеризации определялась из наклона начального участка кривых, характеризующих зависимость выхода полимера от времени реакции. Было показано, что величина сжатия на единицу веса образовавшегося полимера не зависит от глубины полимеризации, но зависит от температуры, при которой проводится реакция, вследствие различия в коэффициентах объемного расширения мономера и полимера (табл. 1).

Таблица 1

Сокращение объема при полимеризации

Мономер	Сокращение объема системы, соответствующее образованию 1 г полимера в см³				
	30°С	40°С	50°С	60°С	75°С
Метакриловая кислота	0,210	0,214	0,279	0,239	—
Нитрил акриловой кислоты	—	0,288	0,310	0,330	0,355

В работе применялись реакционные сосуды-дилатометры двух видов (рис. 1 и 2). Температура в термостате, в который погружались дилатометры, поддерживалась с точностью ±0,05° С.

Установка для составления реакционных смесей и порядок работы с нею. Установка для заполнения реакционных сосудов обеспечивала возможность проведения опытов в отсутствие кислорода воздуха в реакционной смеси. Как известно, кислород влияет на характер протекания процесса полимеризации.

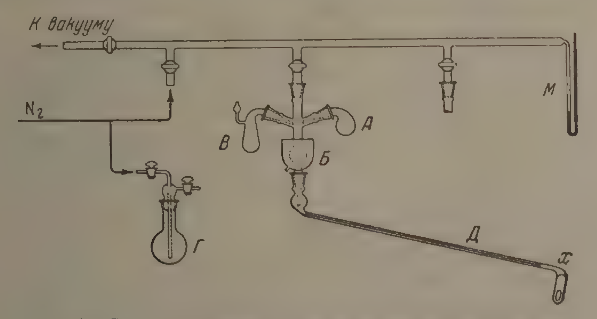


Рис. 1. Схема установки для заполнения реакционных сосудов при полимеризации метакриловой кислоты

Значительные различия в некоторых физических свойствах метакриловой кислоты и нитрила акриловой кислоты (плотность, температура кипения и др.) привели к созданию двух вариантов установки для заполнения реакционных сосудов; один из них использовался при полимеризации метакриловой кислоты, другой — при полимеризации нитрила акриловой кислоты.

Перед заполнением реакционных сосудов установка не менее трех раз эвакуировалась и заполнялась азотом, очищенным от примеси кислорода в специальной азотной промывалке, где азот из баллона последовательно пропускался через раствор плюмбита натрия и печь с насадкой из пемзы с нанесенной на ней восстановленной медью.

Заполнение реакционных сосудов производилось следующим образом:

а) В случае полимеризации метакриловой кислоты (рис. 1) навеска метакриловой кислоты помещалась в сосуд *А*, где освобождалась от растворенного в ней воздуха поочередным замораживанием и оттаиванием в вакууме, после чего перегонялась

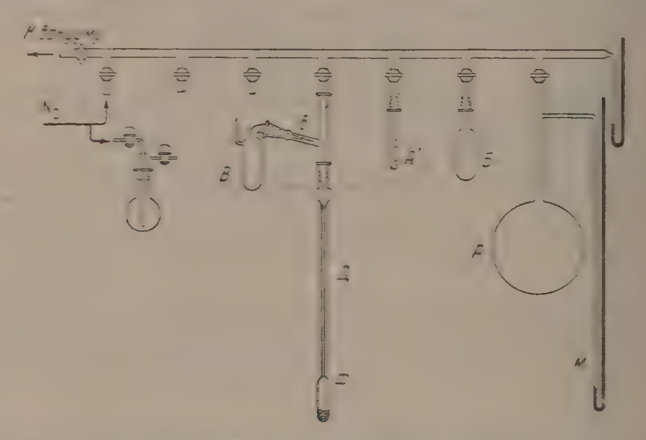


Рис. 2. Схема установки для заполнения реакционных сосудов при полимеризации нитрила акриловой кислоты

в расширение *Б*, охлаждаемое смесью ацетона и твердой углекислоты и находящееся над входом в реакционный сосуд. После удаления хладоагента кислота плавилась и стекала в реакционный сосуд *Д*, припаянный по месту *x*, где замораживалась льдом. Затем в сосуд *В* в противотоке азота вливался заранее приготовленный раствор гидроперекиси кумола в воде, в течение длительного времени (не менее 3—4 час.) продувавшийся азотом в колбе *Г*, одновременно служащей и гидравлическим затвором к установке. После эвакуации установки раствор переливался в вакууме через капилляр на находящийся в реакционном сосуде мономер, установка заполнялась азотом, реакционный сосуд отсоединялся, закрывался притертой пробкой и помещался в термостат. Для быстрого растворения метакриловой кислоты в воде и возможно более быстрого достижения реакционной смесью температуры термостата внутрь реакционного сосуда заранее помещалась магнитная мешалка. Определение концентрации гидроперекиси производилось из той части раствора, которая оставалась в сосуде *В* после проведения всех операций по заполнению.

б) В случае полимеризации нитрила акриловой кислоты (рис. 2) навеска гидроперекиси кумола помещалась в реакционный сосуд, который припаивался в капилляру *Д*. Из сосуда *Б*, являющегося хранилищем для мономера, в баллон *А* испарялся нитрил, откуда нужное количество его конденсировалось в реакционный сосуд по манометру *М* (при желании можно дозировать нитрил по объему, используя мерник *А* и минуя баллон *А*). Затем нитрил в реакционном сосуде оттаивали, если охлаждение сосуда производилось жидким воздухом. Осторожным встряхиванием реакционного сосуда непосредственно на установке гидроперекись кумола растворялась в мономере, после чего он снова замораживался. Вслед за этим на него сверху переливалась вода из сосуда *В* (заранее продутая азотом и откачанная вода была закрыта в этом сосуде и выплиться из него могла лишь после обламывания оттянутого кончика *e* при повороте сосуда в шлифе). Установка заполнялась азотом, реакционный сосуд отсоединялся, закрывался притертой пробкой и после полного растворения нитрила с гидроперекисью в воде путем встряхивания (для облегчения растворения в ампулу дилатометра заранее помещались стеклянные шарики) ставился в термостат.

А н а л и з ы. В случае полимеризации метакриловой кислоты выход полимера определялся по разности между заданным количеством мономера и незаполимеризовавшейся его частью. Количество незаполимеризованной метакриловой кислоты определялось бромированием двойных связей ее по бромид-броматному методу. В отличие от других случаев, описанных в литературе [4, 5], бромирование здесь проходит гладко и в отсутствие катализатора. Сравнение данных по определению метакриловой кислоты нейтрализацией и бромированием показывает, что двойные связи С = С в кислоте бромируются количественно.

Определение выхода полимера в случае полимеризации нитрила акриловой кислоты производилось весовым методом. Полимер нитрила акриловой кислоты нерастворим в воде: он образуется в виде белого порошка. В зависимости от дисперсности и отделялся от остальной части раствора фильтрованием или центрифугированием и высушивался в вакууме до постоянного веса.

Определение активной перекиси производилось йодометрическим методом. При определении гидроперекиси кумола необходимо было учесть то обстоятельство, что наличие кислорода в системе вызывает дополнительное окисление йодистоводородной кислоты, индуцируемое основной реакцией. Основываясь на методе, описанном в литературе [6], и учитывая необходимость определения гидроперекиси в водном растворе, где реакция протекает значительно медленнее, нежели в ледяной уксусной кислоте, был принят следующий порядок проведения определения:

В колбочку с притертой пробкой помещалось 5—10 $см^3$ раствора гидроперекиси (в зависимости от предполагаемой ее концентрации), добавлялось 10 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и 5 $см^3$ насыщенного раствора углекислого натрия (для вытеснения воздуха при помощи выделяющейся во всей массе раствора углекислоты). После прекращения интенсивного выделения газа в колбу вливался 1 $см^3$ свежеприготовленного насыщенного раствора йодистого калия. Колба оставлялась в темноте на 12—15 час., после чего выделившийся йод оттитровывался 0,1 N раствором тиосульфата натрия.

Воспроизводимость опытов. Следует отметить, что для получения воспроизводимых результатов в опытах по полимеризации очень важно пользоваться гидроперекисью кумола из одной и той же партии хотя бы в пределах одной серии опытов, так как продукты распада гидроперекиси, всегда в ней присутствующие в тех или иных количе-

Таблица 2

Воспроизводимость данных по скоростям полимеризации

Мономер	Температура °C	Концентрация гидроперекиси кумола, *моль/л*	Концентрация мономера, *моль/л*	Начальная скорость полимеризации·10^4, *моль/л мин*
Метакриловая кислота	40	0,0650	0,630	2,05
	40	0,0661	0,659	2,08
	60	0,0111	0,232	4,10
	60	0,0104	0,227	3,95
Нитрил акриловой кислоты	60	0,0109	0,800	9,10
	60	0,0115	0,828	9,71
	75	0,0107	0,795	16,80
	75	0,0109	0,800	16,80
	50	0,0115	0,808	5,65
	50	0,0112	0,808	5,55

Таблица 3

Воспроизводимость величины сжатия при полимеризации

Мономер	Температура °C	Концентрация мономера, *моль/л*	Глубина полимеризации, %	Сокращение объема, соответствующее образованию 1 *г* полимера, $см^3$
Метакриловая кислота	60	0,231	43,6	0,240
	60	0,233	47,1	0,239
	60	0,234	41,1	0,235
Нитрил акриловой кислоты	60	0,823	50,1	0,324
	60	0,793	92,9	0,320
	60	0,795	62,8	0,325

ствах, могут существенно влиять на скорость полимеризации, как э было выяснено в опытах с искусственным внесением в реакционную сме некоторых из продуктов распада гидроперекиси кумола.

Параллельные определения гидроперекиси отличались друг от дру не более чем на 1%.

В качестве иллюстрации воспроизводимости данных по скорост полимеризации, а также воспроизводимости сокращения объема при п лимеризации можно привести данные табл. 2 и 3.

Определения выхода полиметакриловой кислоты бромид-броматн методом давали расхождения не более чем на 0,5%.

Результаты опытов. При изучении кинетики полимери ции метакриловой кислоты и нитрила акриловой кислоты изучались з висимости начальной скорости пол меризации от концентрации гидро рекиси кумола, концентрации мон мера и температуры.

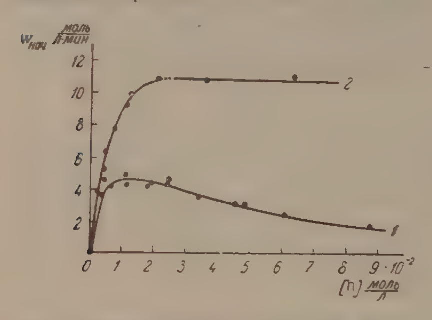


Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации гидроперекиси кумола. *1* — метакриловая кислота — 0,23 *моль/л*, температура — 60° С; *2* — нитрил акриловой кислоты — 0,82 *моль/л*, температура — 60° С

Зависимость начальной скорос полимеризации метакриловой ки лоты от концентрации гидропереки кумола исследовалась при конце трации мономера 0,64 *моль/л* при 40 и 0,23 *моль/л* при 60° С. Та же з висимость для нитрила акрилов кислоты изучалась при концентрац мономера 0,82 *моль/л* и 60° С.

Концентрации гидроперекиси к мола изменялись в случае метакр ловой кислоты от 0 до 0,09 *моль/л* в случае нитрила акриловой кисло от 0 до 0,06 *моль/л*. Область изм нения концентраций гидропереки была ограничена растворимостью последней в воде.

В отсутствие гидроперекиси не наблюдалось полимеризации как случае метакриловой кислоты, так и в случае нитрила акр ловой кислоты при выдерживании дилатометров в термостате при 60° С до двух суток.

Как видно из рис. 3, ход зависимости начальной скорости полимеризации от концентрации гидроперекиси кумола оказался различным для данных двух мономеров. В случае метакриловой кислоты кривая зависимости проходит через максимум уже при незначительных концентрациях гидроперекиси, затем плавно снижается. В случае нитрила скорость полимеризации с ростом концентрации гидроперекиси вначале растет, а затем становится практически независимой от нее, достигая предела.

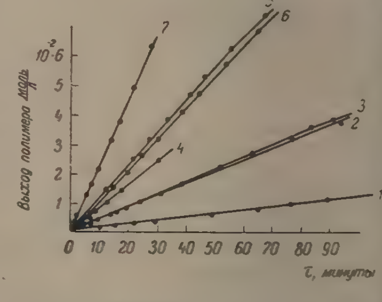


Рис. 4. Кинетические кривые полимер зации метакриловой кислоты при 60 и различных концентрациях мономе *1*—0,1156 *моль/л*; *2*—0,233 *моль/л*; 0,234 *моль/л*; *4*—0,324 *моль/л*; *5*—0,4 *моль/л*; *6*—0,426 *моль/л*; *7* — 0,6 *моль/л*. Концентрация гидроперек кумола — 0,02 *моль/л*

Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации мономера изучалась в случае метакриловой кислоты при 40 и 60° С концентрации гидроперекиси кумола 0,02 *моль/л* в интервале концент ций мономера от 0,12 до 1,1 *моль/л* и в случае нитрила акриловой кисло при 60° С и концентрации гидроперекиси кумола 0,01 *моль/л* в интерва

нцентраций мономера от 0,1 до 0,95 *моль/л*. Кинетические кривые померизации представлены на рис 4 и 5. Как видно из рис. 6, в обоих учаях были получены аналогичные зависимости, а именно: общий подок реакции по мономеру в том и в другом случаях оказался равным $^3/_2$.

Отличие в поведении метакриловой слоты и нитрила акриловой кислоты и полимеризации наиболее резко проилось при изучении зависимости скости полимеризации этих мономеров от мпературы. Эта зависимость для мет-

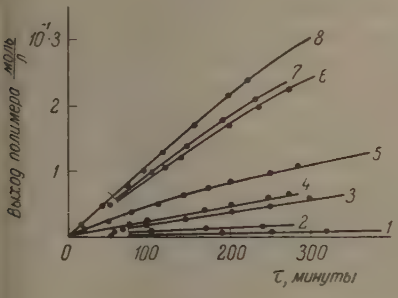


Рис. 5

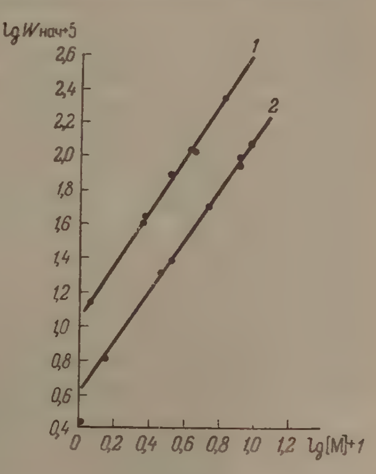


Рис. 6

. 5. Кинетические кривые полимеризации нитрила акриловой кислоты при 60° С различных концентрациях мономера. *1*—0,102 *моль/л*; *2*—0,140 *моль/л*; *3*—0,291 ль/л; *4*—0,339 *моль/л*; *5*—0,538 *моль/л*; *6*—0,800 *моль/л*; *7*—0,828 *моль/л*; *8*—0,947 *моль/л*. Концентрация гидроперекиси кумола — 0,01 *моль/л*

. 6. Определение порядка реакции по мономеру. *1* — метакриловая кислота и *2* — нитрил акриловой кислоты

риловой кислоты изучалась в пределах от 30 до 60° С при концентации мономера 0,65 *моль/л* и концентрации гидроперекиси 0,02 *моль/л*, для нитрила акриловой кислоты — от до 75° С при концентрации мономера 1 *моль/л* и концентрации гидроперекси 0,01 *моль/л*. Расчет суммарной ергии активации процессов полимезации обоих мономеров по уравнею Аррениуса из наклона прямых на с. 7 дает для метакриловой кислоты личину 19,6 *ккал/моль*, а для нитри акриловой кислоты 10,1 *ккал/моль*. ке этот факт значительного различия энергиях активации должен свидеьствовать о коренных различиях в оцессах инициирования этих мономе, так как разница в суммарных ргиях активации определяется, главным образом, разницей в энерх активации первичного акта образования радикалов из перекисного динения, энергии же активации актов роста и обрыва полимеризаонных цепей, также влияющие на величину суммарной энергии акации, для многих мономеров весьма близки.

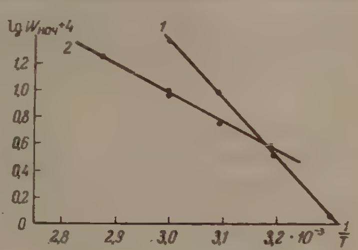


Рис. 7. Температурная зависимость скорости полимеризации. *1* — метакриловой кислоты и *2* — нитрила акриловой кислоты

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты изучения кинетики полимеризации в водном растворе до оторой степени аналогичны результатам, обычно получаемым при померизации в органических растворителях. Так, порядок реакции по

мономеру, равный $^3/_2$, обычно рассматривался как указание на участ
молекул мономера в процессе образования радикалов из перекисного с
единения, а также на бимолекулярный характер обрыва полимеризаци
ных цепей. (При полимеризации некоторых мономеров в водных раств
рах [7—9] с применением различных инициаторов были получены поряд
реакции по мономеру от 1 до $^5/_2$.) Выше указывалось на возможнос
объяснения порядка реакции выше первого на основе обычных предста
лений о мономолекулярном распаде перекисных соединений с учетом т
называемой «первичной рекомбинации» радикалов, образующихся п
этом распаде. Величина суммарной энергии активации в случае поли
ризации метакриловой кислоты лишь немногим ниже, чем обыкновен
встречающаяся при перекисном инициировании в неполярных сред

В одной из работ [10] изучалась кинетика полимеризации метакри
вой кислоты в водном растворе в присутствии перекиси водорода. Авто
работы установили, что в принятых ими условиях скорость полимеризаци
метакриловой кислоты была пропорциональна квадратному корню
концентрации перекиси водорода и концентрации мономера в перв
степени. Нами была сделана попытка использовать в качестве инициато
перекись водорода и сравнить полученные кинетические данные с да
ными по полимеризации с гидроперекисью кумола. Однако при ближ
шем рассмотрении оказалось, что поли
ризация метакриловой кислоты в прис
ствии перекиси водорода, хотя и под
няется при малых концентрациях мо
мера зависимости, найденной в указан
работе, является процессом гетерогенн
что было найдено при проведении исс
дования в широких пределах концентрац
мономера и выяснении влияния величи
поверхности реакционного сосуда на с
рость полимеризации. (При значительн
увеличении концентрации мономера
чальная скорость полимеризации внач
увеличивалась пропорционально конц
трации мономера в первой степени, а
тем оставалась неизменной, не зависящ
от концентрации; увеличение поверхно
реакционного сосуда приводило к увеличению начальной скорости
лимеризации.) Поэтому провести предполагаемое сравнение не удало

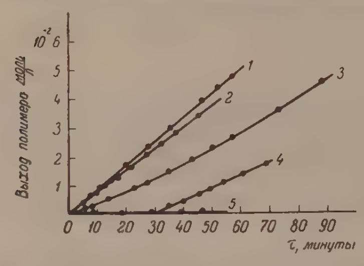


Рис. 8. Влияние некоторых добавок на полимеризацию метакриловой кислоты. *1* — без добавки; *2* — ацетон; *3* — диметилфенилкарбинол; *4* — фенол; *5* — хинон

Особенности, найденные при полимеризации метакриловой кисл
и нитрила акриловой кислоты в настоящей работе, а именно: отсутст
пропорциональной зависимости между скоростью полимеризации и кв
ратным корнем из концентрации гидроперекиси—являются лишь сл
ствием того, что гидроперекиси кумола всегда сопутствуют продукты
распада, которые способны ингибировать процесс полимеризации;
было подтверждено опытами с искусственным внесением в реакцион
смесь при полимеризации метакриловой кислоты некоторых продук
распада гидроперекиси кумола (фенола, диметилфенилкарбинола,
тона) (рис. 8). Другой причиной, которая могла бы вызвать появле
таких зависимостей, являлась возможность ассоциации молекул ги
перекиси кумола, однако определение молекулярного веса гидроп
киси в водном растворе криоскопическим методом при концентра
близкой к концентрации насыщенного раствора, показало, что ассо
ция не происходит (вычислено из формулы $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$ —
найдено — 150).

Очень низкой оказалась суммарная энергия активации при пол
ризации нитрила акриловой кислоты, что может быть только в том слу
если первичной реакцией не является просто термический распад ги

рекиси кумола, требующий сам по себе значительных энергетических трат.

Прежде чем на основании вышеизложенного делать какие-либо вы-ды относительно механизма полимеризации наших мономеров в водном створе, полезно было бы рассмотреть два возможных механизма ини-ирования полимеризации с учетом в дальнейшем и второго возможного ти обрыва полимеризационных цепей.

а) Инициирование происходит путем термического распада гидропе-киси кумола на радикалы, которые, реагируя с молекулами мономера, огут начинать полимеризационные цепи. При данном механизме можно едставить следующий ряд элементарных актов:

$$П \xrightarrow{k_1} (R_1^{\uparrow} + R_2^{\uparrow})$$ термический распад гидроперекиси кумола, образование «пары» радикалов

$$(R_1^{\uparrow} + R_2^{\uparrow}) \xrightarrow{k_2} П$$ «первичная рекомбинация» радикалов «пары».

$$(R_1^{\uparrow} + R_2^{\uparrow}) + M \xrightarrow{k_3'} M_1^{\uparrow} + R_1^{\uparrow}$$

$$(R_1^{\uparrow} + R_2^{\uparrow}) + M \xrightarrow{k_3''} M_1^{\uparrow} + R_2^{\uparrow}$$

$$R_1^{\uparrow} + M \xrightarrow{k_3''} M_1^{\uparrow}$$

$$R_2^{\uparrow} + M \xrightarrow{k_3'} M_1^{\uparrow}$$

инициирование

$$M_{n-1}^{\uparrow} + M \xrightarrow{k_4} M_n^{\uparrow}$$ реакция роста

$$M_p^{\uparrow} + M_q^{\uparrow} \xrightarrow{k_5} P \text{ или } 2P$$ естественный бимолекулярный обрыв.

$$M_n^{\uparrow} + X \xrightarrow{k_6} P$$ обрыв на продуктах распада гидроперекиси кумола.

$$(R_1^{\uparrow} + R_2^{\uparrow}) + X \xrightarrow{k_7'} R_1^{\uparrow} +$$

$$(R_1^{\uparrow} + R_2^{\uparrow}) + X \xrightarrow{k_7''} R_2^{\uparrow} +$$

$$R_1^{\uparrow} + X \xrightarrow{k_7''}$$

$$R_2^{\uparrow} + X \xrightarrow{k_7'}$$

продукты взаимодействия — взаимодействие радикалов, образовавшихся из гидроперекиси, с продуктами ее распада.

$$R_1^{\uparrow} + R_1^{\uparrow} \xrightarrow{k_8'}$$

$$R_2^{\uparrow} + R_2^{\uparrow} \xrightarrow{k_8''}$$

$$R_1^{\uparrow} + R_2^{\uparrow} \xrightarrow{k_8'''}$$

продукты рекомбинации — рекомбинация одиночных радикалов, образовавшихся из «пар».

Пользуясь условиями стационарности и делая некоторые упрощающие опущения, получим следующее уравнение:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_4 \frac{k_6 K}{2k_5}[П][M]\left(\sqrt{1 + \frac{8k_1k_3k_5[M]}{k_6^2K^2[П](k_2 + k_3[M] + k_7K[П])}} - 1\right). \quad (1)$$

б) Инициирование происходит путем непосредственного взаимодействия между молекулами гидроперекиси и мономера с образованием двух ра-

дикалов. При данном механизме получим следующий ряд элементарны актов:

$$\left.\begin{array}{l} \Pi + M \xrightarrow{k_1} M_1^{\dagger} + R_1^{\dagger} \\ R_1^{\dagger} + M \xrightarrow{k_3} M_1^{\dagger} \end{array}\right\} \quad \text{инициирование.}$$

$$M_{n-1}^{\dagger} + M \xrightarrow{k_4} M_n^{\dagger} \qquad \text{рост.}$$

$M_p^{\dagger} + M_q^{\dagger} \xrightarrow{k_5} P$ или 2P — естественный бимолекулярный обрыв.

$M_n^{\dagger} + X \xrightarrow{k_6} P$ — обрыв на продуктах распада гидроперекиси кумола.

$R_1^{\dagger} + X \xrightarrow{k_7}$ продукты реакции — взаимодействие радикала, образованного из гидроперекиси, с продуктами ее распада.

$R_1^{\dagger} + R_1^{\dagger} \xrightarrow{k_8}$ продукты реакции — рекомбинация одиночных радикалов, образованных из гидроперекиси.

Аналогичным образом, пользуясь условиями стационарности, получи второе уравнение:

$$-\frac{d\,[M]}{dt} = k_4 \frac{k_6 K}{2k_5}\,[\Pi]\,[M]\left(\sqrt{1 + \frac{4k_1k_5\,[M]\,(2k_3\,[M] + k_7K\,[\Pi]}{k_6^2K^2\,[\Pi]\,(k_3\,[M] + k_7K\,[\Pi])}} - 1\right). \qquad (\text{:}$$

В уравнениях (1) и (2) K — коэффициент пропорциональности, уч тывающий, что концентрация продуктов распада гидроперекиси кумо. в начале реакции пропорциональна концентрации, внесенной в систем гидроперекиси.

Исследование уравнений (1) и (2) показывает, что в этих двух случая имеют место различные зависимости начальной скорости полимеризаци от концентрации гидроперекиси кумола.

При достаточно малых концентрациях гидроперекиси уравнение (можно упростить и привести к следующему виду:

$$-\frac{d\,[M]}{dt} = 2^{1/2}k_1^{1/2}\frac{k_4}{k_5^{1/2}}\,[\Pi]^{1/2}\,[M]\left(\frac{k_3\,[M]}{k_2 + k_3\,[M]}\right)^{1/2}. \qquad ($$

В зависимости от эффективности инициирования, т. е. от соотношени между величинами k_2 и k_3 (M), получается порядок реакции по мономе| от 1 до $^3/_2$. На начальном участке кривой этой зависимости скорости п лимеризации от концентрации гидроперекиси скорость должна возраста' пропорционально квадратному корню из концентрации гидроперекис Далее кривая проходит через максимум, а при неограниченном увеличени концентрации гидроперекиси начальная скорость полимеризации стр мится к нулю. Ход экспериментально найденной зависимости начальн скорости полимеризации метакриловой кислоты от исходной концентр. ции гидроперекиси кумола (рис. 3) качественно согласуется с ходом эт зависимости из уравнения (1). Кроме того, сравнительно высокая сумма ная энергия активации процесса (19,6 *ккал/моль*) может быть объясне тем, что первым актом при полимеризации метакриловой кислоты в во ном растворе в присутствии гидроперекиси кумола является мономол кулярный распад последней, требующий значительных энергетически затрат (распад гидроперекиси кумола в инертных органических раств рителях требует энергии активации порядка 30—32 *ккал/моль* [11]

Уравнение (2) при достаточно малых концентрациях гидроперекис приводится к виду:

$$-\frac{d\,[M]}{dt} = 2^{1/2}k_1^{1/2}\frac{k_4}{k_5^{1/2}}\,[\Pi]^{1/2}\,[M]^{3/2}, \qquad ($$

е. начальная скорость полимеризации пропорциональна квадратному орню из концентрации гидроперекиси и концентрации мономера в сте- ени $^{3}/_{2}$. При увеличении концентрации гидроперекиси скорость полиме- изации не проходит через максимум, а стремится к пределу, равному $\frac{k_4}{K}[M]^2$. Ход экспериментально найденной зависимости начальной оросги полимеризации нитрила акриловой кислоты от исходной кон- ентрации гидроперекиси кумола (рис. 3) качественно согласуется с хо- м этой зависимости из уравнения (2), выведенного в предположении о епосредственном взаимодействии между молекулами гидроперекиси и ономера. Тот факт, что при полимеризации нитрила акриловой кислоты ммарная энергия активации оказалась низкой (10,1 *ккал/моль*), слу- ит еще одним доказательством в пользу непосредственного взаимодей- твия молекул гидроперекиси и мономера, более выгодного, с точки зре- ия энергетических затрат, чем мономолекулярный распад гидропере- иси. Аналогичные выводы были сделаны П. М. Хомиковским, изучав- им полимеризацию нитрила акриловой кислоты в водном растворе в рисутствии персульфата калия [7].

Однако обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на столь начительное различие в величинах суммарных энергий активации при олимеризации метакриловой кислоты и нитрила акриловой кислоты, корости полимеризации этих двух мономеров — величины одного по- ядка (при 40° С удельные скорости полимеризации метакриловой кис- оты и нитрила акриловой кислоты равны соответственно $4{,}65\cdot10^{-3}$ и $,95\cdot10^{-3}$ *л/моль·мин*). Если считать предэкспоненциальные члены в урав- ениях Аррениуса для этих реакций одинаковыми, то скорость полимери- ации нитрила акриловой кислоты должна быть равна $4{,}65\cdot10^{3}$ $^{(19600-10100)/1{,}985\cdot313} = 2{,}03\cdot10^{4}$ *л/моль·мин*, что противоречит опытным анным. Для согласования с опытными данными пришлось бы принять, то предэкспоненциальные члены в первичных реакциях случаев а) и) отличаются на 14 порядков (следует учитывать, что константы скоро- тей этих реакций входят в уравнение для скорости полимеризации в тепени $^{1}/_{2}$). Такое предположение лишено всяких оснований*. Возмож- ое объяснение здесь заключается в том, что в реакцию с гидроперекисью ступает не мономер, а вещество, способное окисляться гидроперекисью, меющееся в системе в очень малой концентрации, причем последняя ропорциональна концентрации мономера. Можно предположить, что аким веществом может быть продукт, получающийся путем ионизации итрила акриловой кислоты по месту связи СН следующим образом:

$$CH_2=CH-C\equiv N \rightarrow CH_2=\overbrace{C\cdots C\cdots N}^{-}+H^{+}.$$

алее образовавшийся «анион» мог бы вступать в реакцию с гидропере- исью по механизму с переходом электрона:

$$CH_2=\overbrace{C\cdots C\cdots N}^{-}+ROOH \rightarrow CH_2=\overbrace{C-C}=\overset{\uparrow}{N}+R\overset{\uparrow}{O}+OH^{-}.$$

ероятность осуществления такого механизма была бы большей в водной реде, где можно получить значительную компенсацию за счет теплоты идратации иона OH^{-}(116 *ккал/г-ион*) [12]). В пользу именно такого окис- ительно-восстановительного механизма инициирования при полимери- ации нитрила акриловой кислоты свидетельствуют также сравнительные пыты по полимеризации последнего в ряде растворителей, отличных по

---

* Можно было бы попытаться объяснить столь малую величину предэкспонен- иального члена привлечением представления о значительном снижении энтропии ри переходе из начального в переходное состояние, однако здесь это, повидимому, е является возможным.

своим полярным свойствам (бензол, ацетон, N, N′-диметилформамид Результаты этих опытов представлены в табл. 4. Оказалось, что приро реакционной среды влияет на величины как энергии активации, так предэкспоненциального члена в уравнении Аррениуса. Это может прои ходить при значительных изменениях в механизме инициирования пол меризации и может быть объяснено тем, что в действительности имеютс два механизма инициирования: один из них состоит в мономолекулярн распаде гидроперекиси кумола на радикалы с последующим их взаим действием с молекулами мономера, другой — в образовании радикал в результате реакций типа окислительно-восстановительных. Относител ная доля инициирования по каждому из этих механизмов будет в сильн степени зависеть от природы реакционной среды. Если количество пол мера, образовавшегося при мономолекулярном механизме, практичес не должно зависеть от природы реакционной среды, то при окислительн восстановительном, где протекают реакции с образованием или участи ионов, такая зависимость должна существовать.

Таблица 4

Полимеризация нитрила акриловой кислоты в органических растворителях

Растворитель	Концентрация гидроперекиси кумола, *моль/л*	Концентрация мономера, *моль/л*	Температура, °C	Скорость полимеризации·10^4, *моль/л. мин*	Приближенная зависимость скорости реакции от температуры
Бензол	0,0514	4,41	50	2,30	
	0,0520	4,62	60	4,25	
	0,0520	4,46	70	8,70	$W=3\cdot10^7e^{-17100/RT}$
	0,0528	4,58	79	16,65	
N,N′-диметилформамид	0,0525	4,56	50	8,05	
	0,0498	4,64	60	14,35	$W=1\cdot10^6e^{-14200/RT}$
	0,0473	4,39	70	28,60	
	0,0502	4,40	79	46,10	
Ацетон	0,0530	4,54	40	1,70	$W=2\cdot10^5e^{-13600/RT}$
	0,0491	4,57	55,5	4,75	

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика полимеризации метакриловой кислоты н трила акриловой кислоты в водном растворе в присутствии гидропер киси кумола.

2. Выведены кинетические уравнения процессов полимеризации, и ходя из различных механизмов образования начальных активных це тров: а) мономолекулярный распад гидроперекиси кумола и б) взаимоде ствие между гидроперекисью кумола и мономером.

При выводах учитывалась возможность обрыва полимеризационн цепей на продуктах распада гидроперекиси кумола.

Полученные зависимости сравнены с экспериментально найденным

3. Показано, что инициирование полимеризации нитрила акрилов кислоты в водном растворе происходит в результате окислительно-во становительной реакции, где окислительным компонентом системы я ляется гидроперекись кумола. Высказано предположение о том, что восст новительным компонентом системы является ионизированная фор нитрила акриловой кислоты. Такое предположение подтверждается р зультатами сравнительного изучения полимеризации нитрила акрилов кислоты в растворителях с различными полярными свойствами.

4. Установлено, что отклонение скорости полимеризации метакриловой кислоты и нитрила акриловой кислоты от обычной зависимости, где скорость полимеризации пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора, вызывается ингибирующим действием продуктов распада гидроперекиси кумола.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
2.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Matheson, Journ. Chem. Phys., **13**, 584, 1945.
2. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, **27**, 542, 1953.
3. J. Franck, E. Rabinowitsch, Trans. Farad. Soc., **30**, 120, 1934.
4. H. J. Lucas, D. Pressmann, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 140, 1938.
5. Л. Гиндин, С. Медведев, Е. Флешлер, Журн. общ. химии, **19**, 1694, 1949.
6. I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 3789, 1949.
7. П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Журн. физ. химии, **22**, 1027, 1948.
8. L. B. Morgan Trans. Farad. Soc., **42**, 169, 1946.
9. C. V. King, O. F. Steinbach, Journ. Amer. Chem. Soc., **52**, 4779, 1930.
10. A. Katchalsky, G. Blauer, Trans. Farad. Soc., **47**, 1360, 1951.
11. J. W. L. Fordham, H. L. Williams, Can. Journ. Research, B **27**, 943, 1949.
12. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, **26**, 1736, 1952.

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Ан. Н. Несмеянов, Б. З. Иофа, А. А. Стрельников и В. Г. Фирсов

Измерение давления насыщенного пара твердых сплавов может являться методом физико-химического анализа.

Нами была поставлена задача изучения возможности обнаружения химических соединений в твердых системах путем измерения давления насыщенных паров на примере двухкомпонентных металлических сплавов.

В качестве объекта изучения были выбраны сплавы сурьмы с цинком, мышьяка с цинком и кадмием. Цинк с сурьмой образуют три химических соединения следующего состава $SbZn$, Sb_3Zn_4 и Sb_2Zn_3 [1]. Были измерены давления пара твердых сплавов, состав которых соответствовал химическим соединениям $SbZn$ и Sb_2Zn_3. Измерение давления пара производилось по двум компонентам. Кроме того, были измерены давления пара арсенида цинка [1] Zn_3As_2 по радиоактивному цинку и мышьяку и давление пара арсенида кадмия [1] Cd_3As_2 по радиоактивному кадмию.

Измерение давления насыщенного пара твердых сурьмы, цинка и кадмия, а также сплавов сурьмы с цинком и арсенидов цинка и кадмия производилось методом Кнудсена в сочетании с методом меченых атомов. Для проверки методики и точности работы, а также для уточнения данных, имеющихся в литературе, были измерены давления насыщенного пара твердых сурьмы, цинка и кадмия.

В качестве радиоактивных индикаторов сурьмы, цинка, кадмия и мышьяка применялись следующие изотопы: Sb^{124}, Zn^{65}, Cd^{109}, Cd^{*113} и As^{76}.

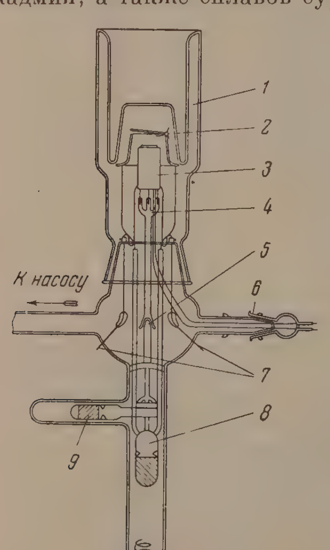


Рис. 1. Стеклянный прибор для измерения малых давлений пара

АППАРАТУРА

Измерение давления насыщенного пара производилось в установке, состоящей из стеклянного или кварцевого прибора, присоединенного к вакуумной системе, и приборов контроля и регулировки температуры. В прибор помещалась маленькая нагревательная печь, внутрь которой вставлялась эффузионная камера с исследуемым веществом.

П р и б о р из м о л и б д е н о в о г о с т е к л а (рис. 1) состоял из основания, в котором размещалась система *8*, *9*, позволяющая открывать и закрывать кварцевую или цинковую крышечку *2*; держателя нагревательной печи *4*, *5* и съемного шлифа с сосудом Дьюара *1*. Крышечка *2* на проволоках крепилась в тройнике *8*, внизу которого был запаян стальной якорь. Тройник имел перемычку, которая покоилась на фиксаторе *9* с запаянным стальным цилиндром. Открывание и закрывание крышки осуществлялось при помощи двух внешних магнитов. Основание прибора имело впаянные в стекло молибденовые проволоки *7*, через которые осуществлялось нагревание печи *3*, и съемный шлиф *6*, через который вводилась термопара.

Кварцевый прибор (рис. 2) состоял из трубы *2*, оканчивающейся двумя шлифами для ввода проводов нагревательной печи *7* и для ввода термопары *6* и съемного шлифа с сосудом Дьюара *1*. Нагревательная печь *3* с эффузионной камерой помещалась на кварцевой подставке *5*, закрепленной в основании прибора. Стенки прибора во время опыта нагревались внешней трубчатой печью *4*.

Нагревательная печь с помещенной в нее эффузионной камерой изображена на рис. 3.

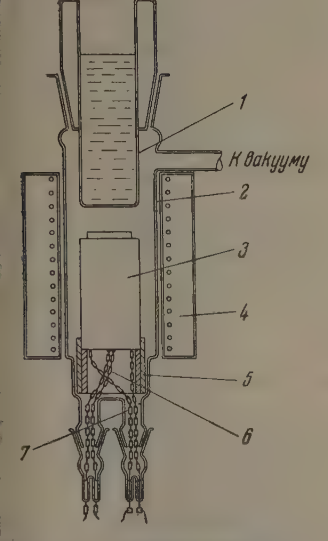


Рис. 2. Кварцевый прибор для измерения малых давлений пара

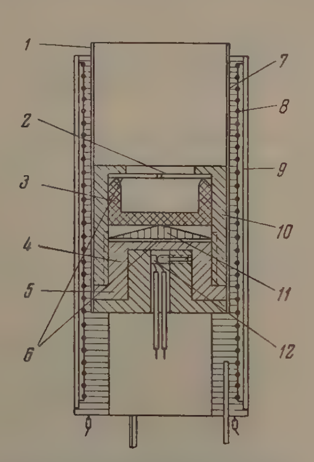


Рис. 3. Нагревательная печь с эффузионной камерой

Нагревательная печь состояла из стеатитового корпуса *7*, нихромовой спирали *8*, молибденового цилиндра *1* и медного цилиндра *9*.

На внешней поверхности стеатитового корпуса была нарезана двухзаходная резьба, в пазы которой закладывалась нихромовая спираль. Спираль обкладывалась слюдой и поверх нее плотно надевался цилиндр. Внутрь печи помещался молибденовый цилиндр и медная втулка *5*, в которой винтом крепился горячий спай хромельалюмелевой термопары *12*. Печь питалась хорошо стабилизованным переменным током. Малая масса печи по сравнению с массой камеры и значительная подводимая мощность обеспечивали равномерное распределение температуры внутри камеры и поддержание ее в пределах ±0,25° С.

Эффузионная камера состояла из стального корпуса *10*, закрываемого снизу пробкой *4*, молибденовой диафрагмы с отверстием *2*, молибденового вкладыша *3*, стального конуса *11* и медных прокладок *6*. Все исследованные нами вещества при температурах ниже 600° С не реагировали с молибденом, что было показано специальными опытами.

В стальной корпус вставлялась до упора в верхний выступ тонкая медная прокладка в виде кольца, молибденовая диафрагма и молибденовый вкладыш с исследуемым веществом. Молибденовая диафрагма плотно прижималась пробкой через конус к вкладышу. Между пробкой и конусом помещалась медная прокладка. Камера свободно вставлялась в печь. При нагревании эффузионной камеры верхняя кромка молибденового вкладыша еще плотнее прижималась за счет расширения медных прокладок, чем и достигалась полная герметичность эффузионной камеры во время опыта.

Измерение температуры в эффузионных камерах осуществлялось при помощи хромельалюмелевой термопары, присоединенной к низкоомному потенциометру ППТН-1

ИСХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Металлическая сурьма, содержащая изотоп Sb^{124}, очищалась возгонкой в вакууме. Было произведено измерение периода полураспада радиоактивной сурьмы, который оказался равным 59 дням. В литературе для Sb^{124} приводится период полураспада, равный 60 дням [2].

Металлический цинк, содержащий радиоактивный изотоп Zn^{65} с периодом полураспада 250 дней (2), очищался электролитическим осаждением из щелочных растворов на никелевых или молибденовых пластинках.

Металлический кадмий содержал радиоактивные изотопы Cd^{109} и Cd^{*113} с периодами полураспада 470 дней и 5,1 года соответственно [2]. Его чистота проверялась при помощи своеобразного активационного анализа.

Металлический мышьяк, содержащий радиоактивный изотоп As^{76} с периодом полураспада 26, 64 часа [2], получался из облученного нейтронами мышьяковистого ангидрида разложением арсина в нагретом кварцевом капилляре. Период полураспада радиоактивного мышьяка оказался равным 26 час.

При приготовлении сплавов в качестве неактивных компонентов применялись спектрально чистые металлические сурьма, цинк и мышьяк.

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА СУРЬМЫ И ЦИНКА, А ТАКЖЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ ПАРА СУРЬМЫ И ЦИНКА НАД СУРЬМЯНО-ЦИНКОВЫМИ СПЛАВАМИ

Сплавы сурьмы с цинком готовились в фарфоровых тиглях под слоем жидкой эвтектики KCl — LiCl. В нагретую до 650° С эвтектику бросались точно отвешенные корольки обоих металлов. После охлаждения корольки тщательно отмывались от эвтектики и растирались в порошок. Специальными опытами с применением радиоактивного калия K^{42} было показано, что эвтектика не попадает в королек сплава. Производился радиометрический анализ сплавов. Анализы показали, что при приготовлении сплавов выгорает не более 1% веса ингредиентов, т. е. с точностью до 1% состав сплава соответствовал исходным количествам металлов.

Были приготовлены сурьмяно-цинковые сплавы следующих составов (весовые проценты):

а) Сплавы на основе радиоактивной сурьмы 80% Sb и 20% Zn (эвтектика Sb и SbZn), 65% Sb и 35% Zn (SbZn), 51% Sb и 49% Zn (Sb_2Zn_3 с небольшим избытком Zn).

б) Сплавы на основе радиоактивного цинка 80% Zn и 20% Sb (Zn и Sb_2Zn_3), 30% Zn и 70% Sb (SbZn с небольшим избытком сурьмы), 9,5% Zn и 90,5% Sb (SbZn и Sb).

Измерение давления пара производилось в стеклянном приборе (рис. 1). В случае измерения давления пара сурьмы и сплавов на основе радиоактивной сурьмы применялись кварцевая и медная крышечки; в случае же измерения давления пара цинка и сплавов на основе радиоактивного цинка применялась цинковая крышечка.

Металлические сурьма или цинк или сплавы сурьмы с цинком помещались в эффузионную камеру в виде мелких кусочков, так что общая поверхность вещества была более чем в 1000 раз больше площади отверстия в диафрагме. Навески вещества колебались от 50 до 250 *мг*. Камера вставлялась в печь, на основание прибора надевался шлиф с сосудом Дьюара и прибор откачивался до высокого вакуума (10^{-5}—$5 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст.). В сосуд Дьюара наливался жидкий азот, и печь по возможности быстро нагревалась до заданной температуры.

При помощи магнита тройник с крышечкой приподнимался, другим магнитом отодвигался фиксатор, и тройник опускался, причем крышечка скользила по вертикально расположенной проволоке и открывала доступ эффундирующим парам к собирающей поверхности сосуда Дьюара — конденсатору. Одновременно с открыванием крышки включался секундомер. Во время экспозиции пары вещества, истекающие из отверстия камеры, полностью собирались на конденсаторе. Опыт заканчивался закрыванием крышки и выключением секундомера.

Специальными опытами было показано, что во время нагревания и охлаждения камеры пары испаряющегося вещества не попадают на конденсатор. После охлаждения камеры и печи в прибор впускался воздух и снимался шлиф. Конденсатор обмывался соответствующим раствором носителя. Полученный раствор упаривался и производилось осаждение цинка в виде $ZnNH_4PO_4$, а сурьмы в виде сульфидов. Полнота осаждения всегда проверялась вторичным осаждением после прибавления соответствующего носителя.

Полученные осадки отфильтровывались на специальной воронке, и активность препаратов и эталонов измерялась на цилиндрическом γ-счетчике. Давление пара металла или парциальное давление пара металла в сплаве вычислялось по следующей формуле:

$$p\ (\text{мм рт. ст.}) = 17{,}14\,\frac{I\sqrt{T}}{\alpha S t K \sqrt{M}}, \qquad (1)$$

где I — активность осадка в имп./мин., α — удельная активность вещества в имп./мин./*г*, S — площадь отверстия в диафрагме в *см*², t — время экспозиции в секундах, T — абсолютная температура, M — молекулярный вес паров вещества, K — множитель Клаузинга.

В случае вычисления давления пара сурьмы и парциальных давлений сурьмы в сплавах с цинком на основе радиактивной сурьмы предполагалось, что молекулы сурьмы состоят из четырех атомов. При вычислении давления пара цинка и парциального давления пара цинка над его сплавами с сурьмой молекулярный вес принимался равным атомному.

При измерении давления пара компонентов сплава и химических соединений чередовались определения при низкой и высокой температурах. Кроме того, при измерениях менялась площадь отверстия в диафрагме. Все это давало воможность судить о неизменности поверхностного состава сплава, так как в противном случае значения давления пара не укладывались бы на одну прямую в координатах $\lg p - 1/T$.

Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 4.

Экспериментальные результаты хорошо описываются следующими уравнениями:

$$\lg p_{Sb}\ \text{мм рт. ст.} = -\frac{10508{,}6}{T} + 11{,}044;$$

$$\lg p_{Sb\,(80\%\,Sb)\ \text{мм рт. ст.}} = -\frac{9514{,}3}{T} + 9{,}720;\ \lg p_{Sb\,(65\%Sb)\ \text{мм.рт. ст.}} = -\frac{9473{,}0}{T} + 9{,}695;\ \lg p_{Sb\,(51\%Sb)\ \text{мм. рт. ст.}} = -\frac{9350{,}3}{T} + 9{,}131.$$

$$\lg p_{Zn}\ \text{мм рт. ст.} = -\frac{7039{,}5}{T} + 9{,}265;$$

$$\lg p_{Zn\,(80\%\,Zn)}\ \text{мм рт. ст.} = -\frac{7287{,}1}{T} + 9{,}398;$$

$$\lg p_{Zn\,(30\%\,Zn)}\ \text{мм рт. ст.} = -\frac{8057{,}3}{T} + 9{,}834;$$

$$\lg p_{Zn\,(9{,}5\%\,Zn)}\ \text{мм рт. ст.} = -\frac{7874{,}8}{T} + 9{,}205.$$

Таблица 1

Давления пара твердой сурьмы и парциальные давления пара сурьмы над сурьмяно-цинковыми сплавами, измеренные по радиоактивной сурьме

Сурьма		80% Sb; 20% Zn (эвтектика Sb и SbZn)		65% Sb; 35% Zn (химическое соединение SbZn)		51%Sb; 49%Zn (химическое соединение Sb_2Zn_3+ +небольшое количество цинка)	
T, °K	p, мм рт. ст.	T, °K	p, мм рт. ст.	T, °K	p, мм рт. ст.	T, °K	p, мм рт. ст.
618	$7{,}99\cdot10^{-7}$	624	$2{,}83\cdot10^{-6}$	616	$2{,}08\cdot10^{-6}$	623	$1{,}50\cdot10^{-6}$
640	$5{,}54\cdot10^{-6}$	651	$1{,}24\cdot10^{-5}$	640	$7{,}62\cdot10^{-6}$	641	$2{,}80\cdot10^{-6}$
659	$1{,}37\cdot10^{-5}$	678	$5{,}24\cdot10^{-5}$	677	$5{,}14\cdot10^{-5}$	660	$9{,}24\cdot10^{-6}$
690	$4{,}97\cdot10^{-5}$	691	$9{,}95\cdot10^{-5}$	700	$1{,}57\cdot10^{-4}$	678	$2{,}28\cdot10^{-5}$
721	$2{,}72\cdot10^{-4}$	702	$1{,}40\cdot10^{-4}$	715	$2{,}60\cdot10^{-4}$	685	$2{,}95\cdot10^{-5}$
730	$3{,}27\cdot10^{-4}$	725	$3{,}67\cdot10^{-4}$			704	$8{,}60\cdot10^{-5}$
						729	$1{,}78\cdot10^{-4}$

Таблица 2

Давления пара твердого цинка и парциальные давления пара цинка над сурьмяно-цинковыми сплавами, измеренные по радиоактивному цинку

Цинк		80%Zn; 20% Sb (химическое соединение Sb_2Zn_3+Zn)		30% Zn; 70% Sb (химическое соединение SbZn+Sb)		9,5% Zn; 90,5% Sb (химическое соединение SbZn+Sb)	
T, °K	p, мм рт. ст	T, °K	p, мм рт. ст.	T, °K	p, мм рт. ст.	T, °K	p, мм рт. ст.
522	$5{,}34\cdot10^{-5}$	526	$3{,}42\cdot10^{-5}$	556	$2{,}28\cdot10^{-5}$	570	$2{,}55\cdot10^{-5}$
524	$7{,}02\cdot10^{-5}$	544	$1{,}05\cdot10^{-4}$	575	$6{,}62\cdot10^{-5}$	598	$1{,}02\cdot10^{-4}$
543	$2{,}01\cdot10^{-4}$	577	$5{,}69\cdot10^{-4}$	593	$1{,}74\cdot10^{-4}$	629	$5{,}33\cdot10^{-4}$
555	$3{,}44\cdot10^{-4}$	609	$2{,}99\cdot10^{-3}$	606	$3{,}37\cdot10^{-4}$	631	$4{,}80\cdot10^{-4}$
572	$9{,}49\cdot10^{-4}$	633	$7{,}19\cdot10^{-3}$	628	$1{,}19\cdot10^{-3}$	660	$1{,}88\cdot10^{-3}$
591	$2{,}36\cdot10^{-3}$			658	$3{,}59\cdot10^{-3}$		
614	$6{,}67\cdot10^{-3}$						
639	$1{,}76\cdot10^{-2}$						
646	$2{,}47\cdot10^{-2}$						
665	$4{,}71\cdot10^{-2}$						

Полные данные по давлению пара твердой сурьмы [3] и цинка приведены на рис. 4.

В литературе имеется единственная работа Нива и Иосияма [4] по определению давления пара твердой сурьмы. Наши данные хорошо совпадают с данными указанных авторов.

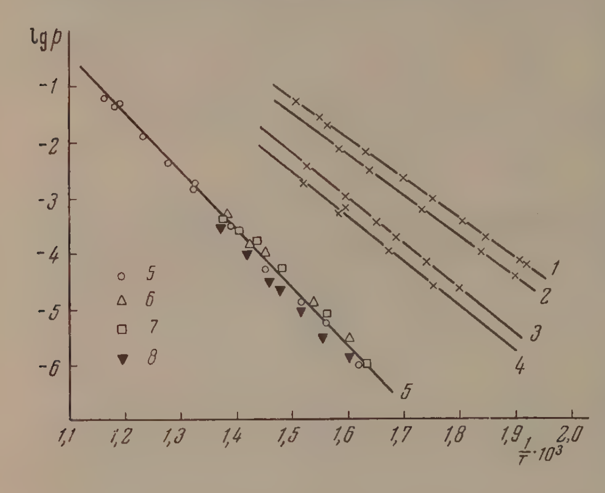


Рис. 4. Изменение логарифма давления пара как функции обратной температуры твердых сурьмы и цинка, а также логарифма парциальных давлений пара сурьмы и цинка над сурьмяно-цинковыми сплавами. *1* — давление пара твердого цинка; *2* — парциальное давление пара цинка над сплавом (80% Zn и 20% Sb); *3* — парциальное давление пара цинка над сплавом (30% Zn и 70% Sb); *4* — парциальные давления пара цинка над сплавом (9,5% Zn и 90,5% Sb); *5* — давление пара твердой сурьмы. Парциальные давления пара сурьмы над сплавами: *6*— 80% Sb и 20% Zn; *7*—65% Sb и 35% Zn; *8*—51% Sb и 49% Zn

Давление пара металлического твердого цинка определяли ряд авторов [5—8]. Наши результаты лежат несколько ниже данных указанных авторов.

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА ТВЕРДОГО АРСЕНИДА ЦИНКА

Арсенид цинка готовился сплавлением при 1050° С точно отвешенных количеств металлических цинка и мышьяка в запаянных толстостенных кварцевых капиллярах. Были приготовлены арсениды цинка на основе радиоактивного цинка и радиоактивного мышьяка.

Измерение давления пара арсенида цинка производилось

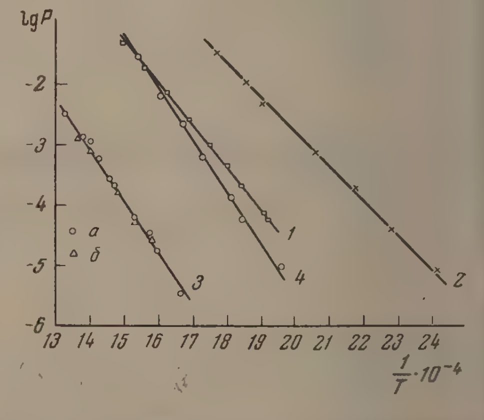


Рис. 5. Изменение логарифма давления пара как функции обратной температуры твердых цинка, кадмия и арсенидов цинка и кадмия. *1* — твердый цинк; *2* — твердый кадмий, *3* — арсенид цинка; *4* — арсенид кадмия. *а* — измерения по радиоактивному цинку; *б* — измерения по радиоактивному мышьяку

на стеклянном приборе по методике, описанной ранее. Для задержания паров арсенида применялась цинковая крышечка. Собирающая поверхность сосуда Дьюара обмывалась раствором соответствующего носителя в царской водке. Осаждение цинка производилось в виде $ZnNH_4PO_4$, а мышьяка в виде $MgNH_4AsO_4$. Осадки отфильтровывались и активность препаратов измерялась на γ-счетчике.

Давление пара арсенида цинка вычислялось по формуле (1). При расчетах молекулярный вес арсенида принимался равным 346.

Полученные опытные данные приведены в табл. 3 и на рис. 5.

Таблица 3

Давление пара твердого арсенида цинка Zn_3As_2

Давления пара Zn_3As_2, измеренные при помощи Zn^{65}		Давления пара Zn_3As_2, измеренные при помощи As^{76}	
T, °K	p, *мм* рт. ст.	T, °K	p, *мм* рт. ст.
601	$3,46 \cdot 10^{-6}$	633	$2,74 \cdot 10^{-5}$
626	$1,70 \cdot 10^{-5}$	655	$5,34 \cdot 10^{-5}$
634	$3,55 \cdot 10^{-5}$	675	$1,59 \cdot 10^{-4}$
680	$2,16 \cdot 10^{-4}$	717	$7,41 \cdot 10^{-4}$
682	$2,60 \cdot 10^{-4}$	731	$1,14 \cdot 10^{-3}$
702	$6,31 \cdot 10^{-4}$		
715	$1,14 \cdot 10^{-3}$		
724	$1,34 \cdot 10^{-3}$		
751	$3,51 \cdot 10^{-3}$		

Полученные экспериментальные результаты соответствуют уравнению:

$$\lg p_{Zn_3As_2} \text{ мм рт.ст.} = -\frac{8658,1}{T} + 9,053.$$

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТВЕРДОГО КАДМИЯ И АРСЕНИДА КАДМИЯ

Арсенид кадмия Cd_3As_2 готовился аналогично арсениду цинка. Измерение давления насыщенных паров кадмия и арсенида кадмия производилось на кварцевом приборе (рис. 2).

Мелко нарезанный металлический кадмий или растертый в порошок арсенид кадмия помещался в эффузионную камеру, которая вставлялась в нагревательную печь.

На горловину прибора надевался съемный шлиф с сосудом Дьюара, и прибор откачивался до высокого вакуума. В прибор впускался чистый аргон (50 *мм* рт. ст.), включался ток внутренней и внешней нагревательных печей, и в сосуд Дьюара наливался жидкий азот.

После достижения заданной температуры аргон быстро откачивался и включался секундомер, когда давление в приборе падало до 10^{-2} *мм* рт. ст. Продолжительность откачивания аргона 10—15 сек. Во время откачивания аргона ток внутренней нагревательной печи уменьшался до заданной величины. Наличие внешней печи, обогревающей стенки прибора, обеспечивало минимальный скачок температуры (не более $\pm 1,5°$ С) во время откачивания аргона. Эффундирующие пары вещества полностью собирались на охлаждаемой жидким азотом поверхности сосуда Дьюара.

Окончанием экспозиции является момент впуска аргона в прибор. Специальными опытами было показано, что в атмосфере аргона (50 *мм* рт. ст.) практически полностью отсутствует эффузия вещества через отверстие камеры.

После охлаждения камеры и печи шлиф снимался, и его поверхность обмывалась раствором неактивного кадмия в соляной кислоте или царской водке.

После упаривания раствора радиоактивный кадмий осаждался в виде гидроокиси и отфильтровывался на специальной воронке.

Активность препаратов и эталонов измерялась на торцовом счетчике с тонким слюдяным окном.

Давление пара металлического кадмия и арсенида кадмия вычислялось по формуле (1).

При расчетах молекулярный вес кадмия принимался равным атомному; в случае арсенида кадмия молекулярный вес считался равным 487.

Результаты опытов приведены в табл. 4 и на рис. 5. Эксперименталь-

ные результаты хорошо соответствуют уравнениям:

$$\lg p_{Cd} \text{ мм рт. ст.} = -\frac{5766,5}{T} + 8,748;$$

$$\lg p_{Cd_3As_2} \text{ мм рт. ст.} = -\frac{8292,5}{T} + 11,123.$$

Наши данные по давлению пара металлического кадмия очень хорош совпадают с данными Эгертона [5] и Эгертона и Релея [9].

На кварцевом приборе было произведено измерение давления пар цинка. Данные, полученные на кварцевом приборе, очень хорошо совпа дают с результатами на стеклянном приборе.

Таблица 4

Давление пара твердого кадмия и арсенида кадмия

Давление пара металлического кадмия		Давление пара арсенида кадмия Cd_3As_2	
T, °K	p, *мм* рт. ст.	T, °K	p, *мм* рт. ст.
415	$6,87 \cdot 10^{-6}$	511	$9,70 \cdot 10^{-6}$
439	$4,19 \cdot 10^{-5}$	542	$5,16 \cdot 10^{-5}$
460	$1,77 \cdot 10^{-4}$	552	$1,30 \cdot 10^{-4}$
484	$6,95 \cdot 10^{-4}$	579	$4,53 \cdot 10^{-4}$
524	$5,35 \cdot 10^{-3}$	598	$2,12 \cdot 10^{-3}$
537	$1,11 \cdot 10^{-2}$	619	$5,51 \cdot 10^{-3}$
564	$3,13 \cdot 10^{-2}$	648	$2,29 \cdot 10^{-2}$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Парциальные давления пара сурьмы над твердыми сурьмяно-цинко выми сплавами состава 80% Sb и 20% Zn (эвтектика сурьмы и соедине ния SbZn) и состава 65% Sb и 35% Zn (химическое соединение SbZn равны между собой и несколько больше давлений пара чистой сурьмы

Сплав 51% Sb и 49% Zn (соединение Sb_3Zn_3 с небольшим избытком цинка) имеет парциальные давления пара сурьмы несколько ниже давле ния пара чистой сурьмы.

Парциальные давления пара цинка над сурьмяно-цинковыми сплавам лежат ниже давления пара металлического цинка, причем давление пар над сплавами падает с уменьшением концентрации цинка в сплаве. Кром того, нужно подчеркнуть, что давления паров чистой сурьмы и цинк отличаются друг от друга примерно на четыре порядка.

Если бы при сублимации химических соединений SbZn и Zn_3Sb_2 н происходила диссоциация в твердой фазе, то давления пара этих соеди нений, измеренные по радиоактивному цинку и сурьме, были бы одног порядка, даже если бы молекулы полностью диссоциировали в парах

Парциальные давления пара цинка и сурьмы над сурьмяно-цинковым сплавами отличаются на три-четыре порядка. Отсюда можно сделат предположение, что молекулы соединений SbZn и Zn_3Sb_2 перед испаре нием полностью диссоциируют в твердой фазе и на поверхности обра зуется как бы твердый псевдораствор, из которого происходит испарени сурьмы и цинка. Наличие второго компонента в этом поверхностном слое мало влияет на величины парциальных давлений пара.

Теплота испарения цинка и сурьмы из сурьмяно-цинковых сплавов незначительно меняется с концентрацией компонентов. Полученные ре зультаты для указанных химических соединений нельзя объяснить тем, что при испарении сплавов происходит обеднение поверхности более

этучим компонентом, т. е. цинком и, следовательно, уменьшение давления пара. В этом случае наблюдалось бы систематическое уменьшение арциального давления пара цинка над одним и тем же сплавом при роведении серии опытов.

Давления пара арсенида цинка, измеренные по двум компонентам, овпадают между собой и лежат значительно ниже давления пара цинка мышьяка.

Равенство давлений пара арсенида цинка, измеренных по цинку и ышьяку, говорит о том, что отсутствует диссоциация молекул арсенида твердой фазе. Арсенид кадмия по всем своим свойствам совершенно поэж на арсенид цинка. Молекулы указанных арсенидов, возможно, не иссоциируют и в парах.

Из вышеизложенного следует, что при отсутствии диссоциации в твердой фазе измерение давления пара твердых сплавов может служить методом обнаружения химических соединений. При наличии диссоциации имического соединения в твердой фазе давления паров, измеренные по зум или нескольким компонентам, сильно отличаются друг от друга и асположены близко к давлениям пара чистых компонентов. Диссоциация паров химического соединения не может являться препятвием при обнаружении химического соединения в твердом сплаве.

ВЫВОДЫ

1. Измерены давления пара твердых сурьмы, цинка и кадмия при омощи радиоактивных изотопов и даны уравнения изменения $\lg p$ от T.

2. Измерены парциальные давления паров сурьмы и цинка над сурьино-цинковыми сплавами.

3. Показано, что соединения SbZn и Sb_2Zn_3 при испарении полностью иссоциируют в твердой фазе.

4. Измерены давления пара арсенидов цинка и кадмия (Zn_3As_2 и l_3As_2) при помощи радиоактивных индикаторов.

5. Доказана возможность обнаружения химических соединений в твердой фазе измерением давления пара по двум или более компонентам.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
2.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, т. 1, 2, М.—Л., Металлургиздат, 1941.
Ан. Н. Несмеянов А. В. Лапицкий, Н. П. Руденко, Получение радиоактивных изотопов, Госхимиздат, 1954.
Ан. Н. Несмеянов и Б. З. Иофа, ДАН, **48**, 993, 1954.
K. Niwa, M. Yosiyama, Journ. Chem. Soc. Japan, **61**, 1055, 1940.
A. E. Egerton, Phil. Mag., **33**, 33, 1917.
F. Coleman, A. Egerton, Phil. Trans. Royal. Soc., A**234**, 177, 1935.
J. Vance, C. Whitman, Journ. Chem. Phys., **19**, 744, 1951.
J. D. McKinley, J. Vance, Journ. Chem. Phys., **22**, 1120, 1954.
A. Egerton, F. Raleigh, Journ. Chem. Soc., **123**, 3024, 1923.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

Г. В. Самсонов и Н. К. Голубева

Изучение закономерностей окисления твердых и тугоплавких соеди нений переходных металлов IV, V и VI групп периодической системы — боридов, карбидов, нитридов, силицидов и т. п. — представляет научны и практический интерес в связи с использованием этих соединений в про изводстве твердых сплавов, различных жаростойких и жаропрочны сплавов и других материалов, эксплуатирующихся при высоких темпе ратурах. Особенный интерес представляет исследование механизма окис ления твердых и тугоплавких соединений титана, как наиболее стойки против окисления при довольно высоких температурах [1].

Сведения по этому вопросу и литературе крайне ограниченны.

По данным, приведенным в книге Я. С. Уманского [2], стойкость карбидов, прим няемых в производстве твердых сплавов, может быть охарактеризована следующи рядом от наименее стойких соединений к наиболее стойким: Mo_2C — WC — W_2C VC — TiC — TaC (NbC) — ZrC, т. е. стойкость снижается с увеличением номе группы периодической системы, а в пределах одной и той же группы повышаетс с возрастанием атомного веса. Исследования стойкости против окисления компактны образцов карбида титана, проводившиеся Ф. Глезером и В. Иваником [3], показал что карбид титана уступает по стойкости при 1150° С бориду циркония и силицид молибдена. По данным И. Кемпбелла [4] карбид и нитрид титана устойчивы проти окисления до 1100—1400°, борид до 1300—1400° и силицид до температур выше 160 Первые систематические опыты по окислению карбида титана были проведены Кинне и Рюдигером [5] при 1000°, причем было установлено, что окисление подчиняетс параболическому закону, а рентгеновским и электрономикроскопическим исслед ванием образцов, окислявшихся при 600—1000°, было установлено наличие в окисно пленке только рутила. В этой же работе было показано, что скорость окисления Ti мало зависит от давления кислорода, а азот практически не играет никакой роли в про цессе окисления.

Ряд сведений по стойкости карбида титана против окисления приведен в обзо В. Н. Еременко [1].

Стойкость против окисления силицида титана, а также механизм про цесса окисления этого соединения довольно подробно изучены [6]; напро тив, сведения о стойкости TiN и TiB_2 практически вообще отсутствую Кроме того, ни в одной из работ нет попытки вскрыть механизм окислени тугоплавких соединений титана. В связи с практической неизученность этого вопроса нами была поставлена настоящая работа, имевшая цель сделать попытку выяснения механизма окисления карбида, борида нитрида титана.

Исходные порошки борида и карбида титана готовились ранее описанным ва умнотермическим методом [7, 8], основанным на проведении реакций:

$$2TiO_2+B_4C+3C=2TiB_2+4CO$$

и

$$TiO_2+3C=TiC+2CO \text{ в вакууме.}$$

Нитрид титана приготовлялся по методу [9] азотированием шихты TiO_2 + составленной в расчете на восстановление TiO_2 до Ti:

$$2TiO_2+4C+N_2=2TiN+4CO.$$

Двуокись титана, использованная в работе, содержала 99,25% TiO_2; 0,75% Fe_2O 0,08% Al_2O_3 и следы CaO, карбид бора — 78,20% B и 21,7% C, сажа — 99,8% угл

Таблица 1

Химический состав порошков борида, карбида и нитрида титана (%)

Соединение	Ti	B	$C_{общ}$	$C_{своб}$	N	Сумма
TiB_2	68,19	31,41	0,20	0,18	—	99,80
TiC	80,11	—	19,84	0,28	—	99,95
TiN	78,12	—	0,18	0,09	21,46	99,76

ода, а азот перед использованием подвергался тщательной очистке от кислорода и сушке. Полученные порошки имели химический состав, указанный в табл. 1, т. е. очти точно соответствовали формулам TiB_2, TiC и TiN.

Для приготовления из этих порошков плотных компактных образцов спользовалось спекание горячим прессованием с последующим отжигом.

Полученные образцы имели неольшую остаточную пористость поядка в случае TiC 1—2%, TiB_2——1% и TiN до 2—3%, что свиетельствует об отсутствии сквозой пористости, появляющейся, как звестно, при общей пористости боее 9—10%. Образцы после спекания щательно шлифовались и полироались.

Для исследования стойкости обазцов против окисления использоалась методика окисления образцов, одвешенных на канталовой нити печи, описанная в [10]. Схема усановки показана на рис. 1. Темпераура измерялась термопарой, вставенной снизу в кварцевую трубку ечи. Опыты производились в инервале температур от 300 до 1000° выдержкой при каждой темперауре от 5 до 160—180 мин.

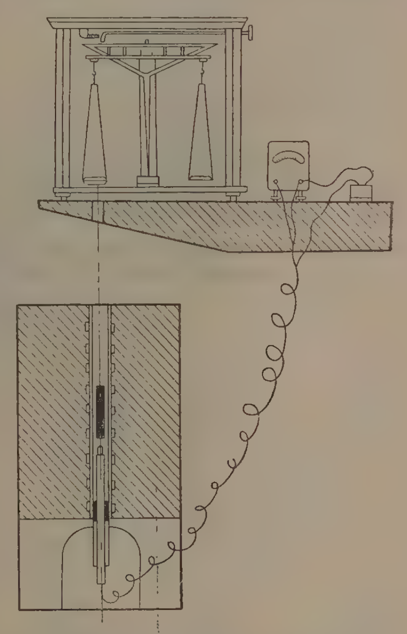


Рис. 1. Схема установки для исследования стойкости против окисления на воздухе

При выборке критерия стойкости ротив окисления мы руководствоались теми соображениями, что конроль привеса при окислении соедиений указанных типов не свидетельтвует о ходе реакции, так как возожно как присоединение кислорода с образованием соответствующих ксисоединений, так и выгорание углерода, улетучивание окислов типа рного ангидрида и т. п. Поэтому наиболее правильно производить непосредственное изменение толщины окисной пленки или толщины части бразца, оставшейся в неокисленном состоянии.

Полученные при этом графики зависимости толщин окисных слоев т времени окисления при разных температурах показаны на рис. 2—4, з которых следует, что кривые окисления карбида и нитрида титана овольно четко разделяются на два участка—начальный—криволинейый и последующий — прямолинейный. Повидимому, в начальном периое окисления происходят процессы, стабилизирующие определенный остав окисной пленки, а во втором периоде — простое увеличение толщины пленки без изменения ее состава.

Для борида титана более явно выражен параболический закон окисления.

Во всех трех случаях создание на поверхности окисных пленок в той или иной степени тормозит дальнейшее окисление.

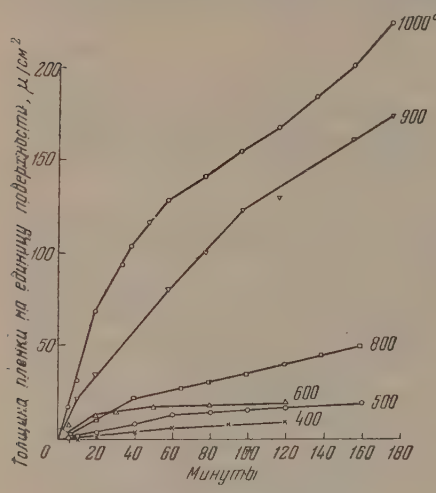


Рис. 2. Зависимость толщины пленки на образце из TiC от времени окисления при разных температурах

Хотя отношение объема окислов, образующихся при окислении TiC и TiN (в предположении, что окисление идет до TiO_2), к объемам исходных соединений больше единицы (MeO : MeX составляет 1,53 для TiC и 1,57 для TiN), одновременно должно происходить образование окислов углерода и азота, разрыхляющих окисную пленку, и следовало ожидать прямой пропорциональности изменения толщины пленки от времени окисления, т. е. прямолинейного характера изотерм на всем их протяжении, что, однако, не имеет места. В случае борида образование плотного стеклообразного слоя борида и диффузионный характер его роста вызывают меньше сомнений.

Задерживающее влияние внутреннего слоя окисной пленки, образующегося в начальном периоде окисления, проявляется также при попытке спрямления линий окисления при помощи уравнения

$$\left(\frac{\Delta\delta}{S}\right)^2 = k\tau.$$

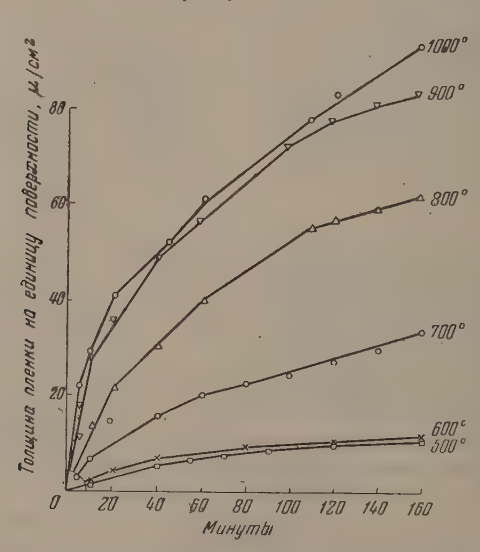


Рис. 3. Зависимость толщины пленки на образце из TiN от времени окисления при разных температурах

На рис. 5 приведен соответствующий график для окисления карбида, а на рис. 6 — для борида титана, откуда видно, что спрямление изотерм окисления карбида дает практически такие же результаты, как и для борида титана.

Из углов наклона прямых были высчитаны значения констант окисления для образцов из TiC, TiB_2 и TiN, которые приведены в табл. 2.

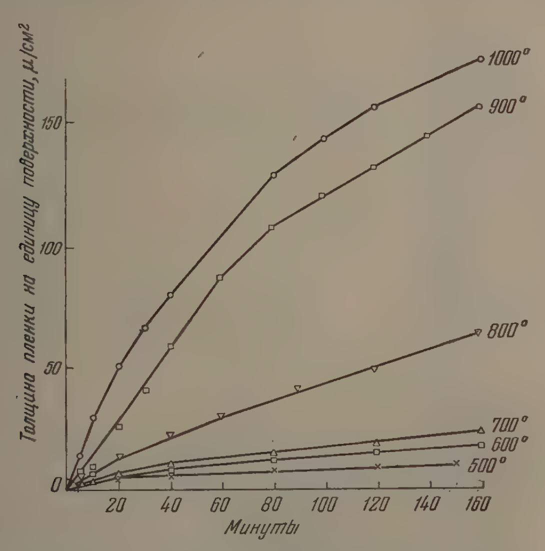


Рис. 4. Зависимость толщины пленки на образце из TiB_2 от времени окисления при разных температурах

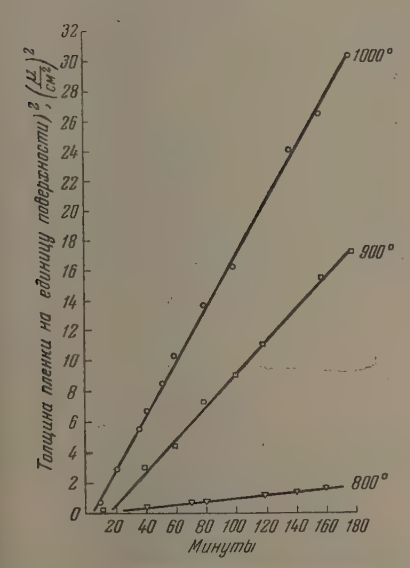


Рис. 5. График для расчета константы окисления образца из TiC

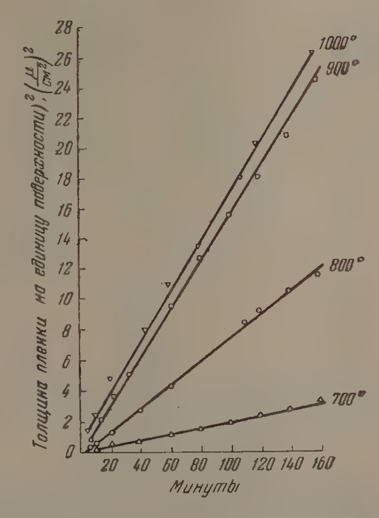


Рис. 6. График для расчета константы окисления образца из TiB_2

Из полученных значений констант окисления был построен график зависимости $\lg K$ от $1/T$ (рис. 7), который показывает, что изменение константы окисления с температурой удовлетворительно подчиняется уравнению температурной зависимости коэффициента диффузии кислорода через окисную пленку.

Для выяснения состава окисной пленки, механизма окисления и причин появления двух участков на изотермах окисления карбида и нитрид титана был поставлен ряд опытов по изучению пробивного напряжени

Таблица 2

Значения констант окисления $\left[\left(\frac{\mu}{см^2}\right)^2 / \text{мин.}\right]$

Температура, °С	TiC	TiB_2	TiN
500	0,00091	—	—
600	0,0049	0,0021	0,0005
700	—	0,0201	0,0023
800	0,008	0,0703	0,0045
900	0,0643	0,165	0,007
1000	0,135	0,198	0,09

пленок, их химического состава, проведены рентгеновский, электроно графический и микроскопический анализы.

Пробивное напряжение окисных пленок измерялось на образцах окисленных при температурах от 300° до 1000° с выдержкой при каждой температуре в течение 1 часа.

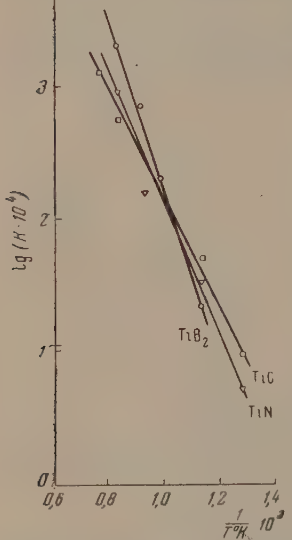


Рис. 7. Зависимость lg K от $1/T$ при окислении TiC, TiN и TiB_2

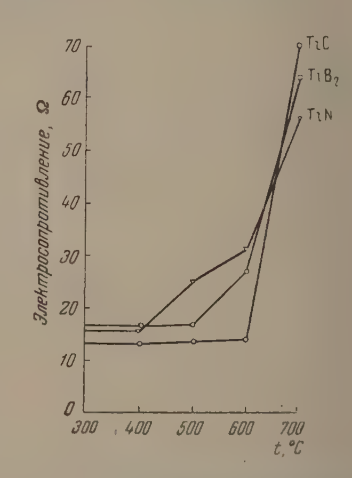


Рис. 8. Зависимость электросопротивления TiC, TiB_2 и TiN от температуры окисления

Для исследования использовался прибор Г. Б. Кларка и Г. В. Аки мова, предложенный для измерения электросопротивления окисленны металлов [11]. При производстве измерений напряжение увеличивалос в каждом случае до тех пор, пока не наступал пробой пленки, что обна руживалось по резкому падению измеряемого напряжения. Измерени повторялись на большом числе площадок окисленного образца (величин каждой площадки $\sim 0{,}07$ $см^2$). Данные по сопротивлению пленки в за висимости от температуры окисления приведены в табл. 3.

Как следует из графика рис. 8, сопротивление образцов титана, окис ленных при температурах до 600°, остается постоянным, после чего резк

Таблица 4

Средний химический состав окисных пленок на карбиде и нитриде титана

Температура, °C	Время, часы	Карбид титана: Ti	$C_{общ}$	Ti, связ. с C	Ti, связ. с O	Ti+ +C общ.	O по разности	Состав окисла	Нитрид титана: Ti	N	Ti связ. с O	Ti+N	O по разности	Состав окисла
800	15	68,55	2,45	9,8	59,75	71,0	29,0	$TiO_{1,46}$	—	—	—	—	—	—
900	40	58,94	0,59	2,36	56,58	59,53	40,47	$TiO_{2,14}$	—	—	—	—	—	—
1000	16	—	—	—	—	—	—	—	64,51	0	64,51	64,51	35,49	$TiO_{1,65}$
1000	7	73,16	0,10	0,4	72,76	73,26	26,74	$TiO_{1,1}$	58,11	0	58,11	58,11	41,89	$TiO_{2,16}$

Таблица 5

Химический состав эталонных препаратов TiO и Ti_2O_3

Соединение	Ti, %		O, %		$C_{общ}$, %		$C_{своб}$, %	
	расч.	получ.	расч.	получ.	расч.	получ.	расч.	получ.
TiO	75,0	72,17	25,0	25,24	0	2,59	0	1,17
Ti_2O_3	66,7	66,27	33,3	33,3	0	0,43	0	0,42

Таблица 3

Электросопротивление окисных пленок на TiC, TiB_2 и TiN в зависимости от температуры окисления

Температура, °C	Сопротивление, Ω: TiC	TiB_2	TiN
400	13,2	16,0	15,6
500	13,4	16,8	24,8
600	13,6	26,8	31,2
700	70,0	64,0	56,0

возрастает, что хорошо согласуется с изменением характера и скорост роста окисной пленки (табл. 2). Электросопротивление образцов из ни трида титана растет почти непрерывно, а из борида титана — медленн при 400—500°, а затем, начиная с 700°, быстро. Таким образом, хорош проводит ток слой окислов на TiC, полученный при температурах 600— 700°, а на TiN — до 500—600°.

При более высоких температурах образцы покрываются слоем плох проводящего окисла, т. е., повидимому, весь окисный слой состоит и двух или более слоев, из которых начальный обладает хорошей электро проводностью.

Так как раздельный химический анализ слоев был затруднителен то исследованию подвергался весь окисный слой, снятый с образцов окислявшихся при 800—1000° С в продолжение до 40 час. Результаты химического анализа окисных слоев на TiC и TiN приведены в табл. 4

Таким образом, при кратковременном окислении карбида титана при высоких температурах образуется пленка TiO, а при более длительном окислении — пленки Ti_2O_3 или TiO_2. Во всех случаях в пленке обнару жен углерод, присутствие которого можно объяснить только образова нием твердого раствора TiC — TiO, так как Ti_2O_3, Ti_3O_5 и TiO_2 с TiC не изоморфны, а свободный углерод в окисной пленке остаться не мог. При анализе окисного слоя на образце TiN азот не обнаруживается, что свидетельствует, скорее всего, о меньшей химической прочности и толщин пленки твердого раствора TiN — TiO, чем TiC — TiO.

Так как окисную пленку с борида титана механически снять не уда лось, то производилось качественное определение бора в растворе, полу ченном кипячением окисленных образцов в воде. При этом было обнару жено наличие бора в форме пиробората (т. е. присутствие иона B_4O_7'')

Для рентгеновского и электронографического исследований был приготовлены эталонные соединения TiO и Ti_2O_3 по режимам, указанны в [12]. Химический состав TiO и Ti_2O_3 приведен в табл. 5.

Рентгеновское исследование окисных пленок показало, что они состоя из смеси окислов, главным образом TiO_2 и в небольшом количестве TiO и Ti_2O_3. Для выяснения состава первичной пленки было проведено элек тронографическое исследование на электронографе ЭМ-4. Параллельно велись снимки эталонных окислов. Исследование состава поверхностной пленки проводилось по методу скольжения. Результаты съемки пленок полученных окислением карбида и нитрида титана, представлены штрих. диаграммами электронограмм, построенными в координатах: интенсив ность — межплоскостное расстояние (рис. 9 и 10). На электронограмме окисленного карбида титана наблюдается смещение линий по сравнению с соответствующими линиями TiC и TiO, то же наблюдается и в случае пленки на окисленном образце TiN, что свидетельствует об образовании соответственно твердых растворов TiC — TiO, TiN — TiO.

Для металлографического исследования были приготовлены косые шлифы поперечных расколов окисленных образцов, выполненные в за ливке из АКР-7. На микрошлифах наблюдался ряд слоев, например на образце из нитрида титана, окисленном в течение 24 час. при 1000°, отмечается три окисных слоя (рис. 11). На карбиде титана, окисленном в течение 6 час. при 900°, окисная пленка кажется состоящей из двух слоев (рис. 12) — внутреннего синеватого (Ti_2O_3) и наружного светло желтого или белого (TiO_2). На бориде титана обнаруживается один слой желтого цвета (рис. 13), повидимому, представляющий собой борат титана.

Рассматривая все эти данные, можно представить механизм окисления карбида, борида и нитрида титана следующим образом.

При окислении карбида и нитрида титана уже при низких температурах образуется плотный тонкий слой твердого раствора TiC — TiO или TiN — TiO, повидимому, за счет внедрения атомов кислорода в дефект-

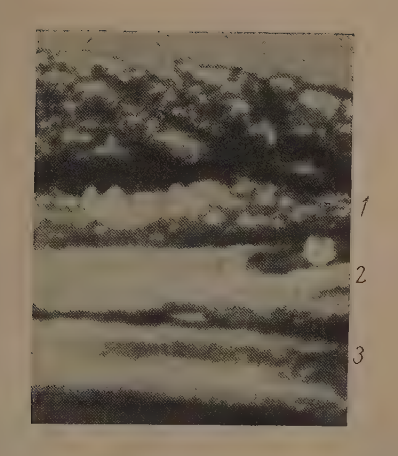


Рис. 11

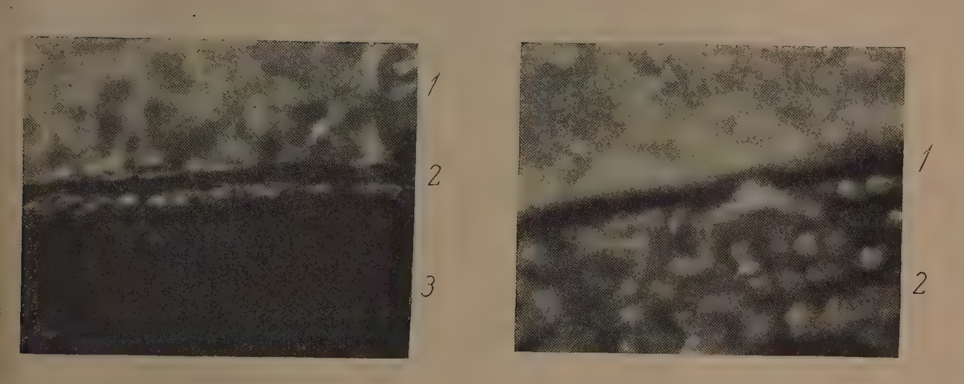


Рис. 12

Рис. 13

Рис. 11. Микрошлиф окисной пленки на образце из нитрида титана, окисленного при температуре 1000° в течение 24 час. Слои окисной пленки: *1* — внешний; *2* — средний; *3* — внутренний; *4* — образец

Рис. 12. Микрошлиф окисной пленки на образце из карбида титана, окисленного при температуре 900° в течение 6 час. Слои окисной пленки: *1*—внешний; *2*—внутренний; *3* — образец

Рис. 13. Микрошлиф окисной пленки на образце из борида титана, окисленного при температуре 1000° в течение 24 час. *1* — окисная пленка; *2* — образец

ые места (пустоты, дырки) решеток карбида и нитрида, тем более что исло этих дефектных мест на поверхности гораздо больше, чем внутри ристаллов. Образующийся при этом слой, подобный псевдоморфным лоям, наблюдающимся при окислении металлов [13], достигает критиеской величины, после его превращается во нешней части в слой Ti_2O_3 ли TiO_2, а с внутренней тороны растет за счет иффузии атомов (ионов) ислорода в следующие, олее глубокие слои карида или нитрида.

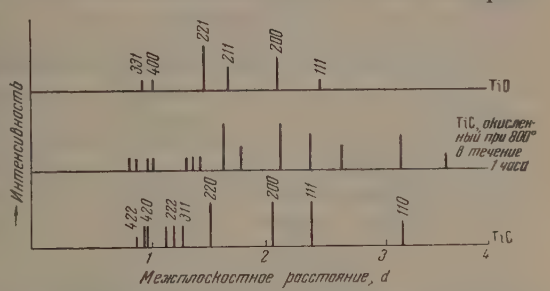


Рис. 9. Штрих-диаграмма электронограмм TiC, TiO и окисленного TiC при температуре 800° в течение часа

Таким образом, окисение связано с диффузинной передачей кислороа через слой твердого аствора TiC — TiO или TiN — TiO, что вызывает ри внешней разрыхленности окисной пленки замедленное окисление тих соединений. Диффузия ионов кислорода через слой твердого раствора вязана со значительной кажущейся энергией активации, которая мо-

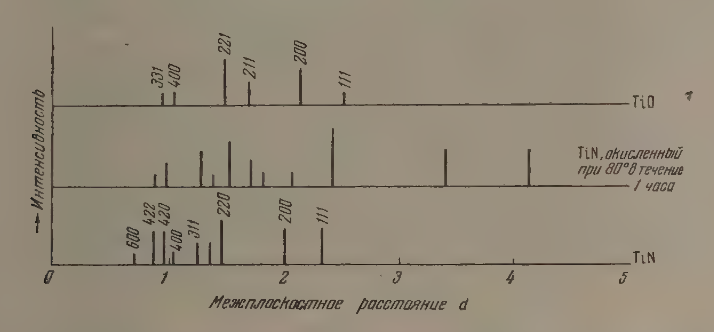


Рис. 10. Штрих-диаграмма электронограмм TiC, TiO и окисленного TiN при температуре 800° в течение 1 часа

кет быть рассчитана из данных, приведенных на графике рис. 7, и составляет при окислении TiC—42 900, TiN—54 940 и TiB_2—74 640 *кал/моль*.

Однако это сопоставление энергий активации имеет чисто формальный арактер, на самом деле, TiC, более трудно окисляющийся, чем TiN о 700—800°), требует для окисления меньшей энергии активации.

Для объяснения этого противоречия целесообразно привлечение редставлений В. И. Архарова, изложенных в его фундаментальной раоте [14].

В соответствии с этими представлениями окисной пленке на карбиде итана следует приписать наименьшую возможность осуществления элеентарных актов диффузии (т. е. наименьшие искажения решетки) при аибольших силах межатомной связи по сравнению с TiN. В слое TiN — TiO число таких искажений больше, но, вследствие меньших сил связи решетке, реально совершающихся актов диффузии больше. Для пленки на бориде титана характерно наибольшее число искажений при окиснении и образовании бората как по существу, так и судя по углу наклона рафика на рис. 7.

Момент прекращения роста пленки твердого раствора и начало роста нешнего окисного слоя из высших окислов хорошо отмечается измене-

нием электросопротивления, имея в виду высокую электропроводност TiO и его твердых растворов в TiC и TiN.

Меньшая прочность твердого раствора TiN — TiO вызывает боле быстрый рост окисной пленки на TiN по сравнению с TiC.

При окислении борида титана возникает пленка борного ангидрид постепенно соединяющегося с окислами титана с образованием соотве ствующих боратов. Стеклообразный характер этой пленки, а также выс кая химическая прочность окислов бора создают значительное препятстви диффузии кислорода, что выражается, например, в малой толщине оки ной пленки (при 1000° она в ~4 раза меньше, чем толщина пленки TiC и TiN). После образования поверхностной защитной пленки дал нейшее окисление можно представить как процесс передаточной диффузи кислорода через низшие окислы бора по схеме:

$$TiB_2 + (B_2O_3)_I \rightarrow TiO_2 + B_nO,$$

$$B_nO + O_2 \rightarrow (B_2O_3)_{II} \text{ и т д.},$$

где B_nO — низший окисел бора (B_6O, BO или др.).

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что изотермы окисления плотных компактных обра цов из карбида и нитрида титана состоят из двух участков — начального криволинейного и последующего — прямолинейного, а окисление бори титана подчиняется параболическому закону.

2. Проведено химическое, рентгеновское, электронографическое и следование окисных пленок, а также изучение их структуры и электр сопротивления. Результаты этих исследований позволили предварител установить механизм окисления указанных соединений, который состо в образовании на карбиде и нитриде титана в первом периоде окислен (криволинейный участок изотермы) плотной пленки твердого раство TiC — TiO или TiN — TiO с последующим наслоением во втором перио окисления (прямолинейный участок) на эту пленку более рыхлых высш окислов титана. В случае борида титана окисление проходит за счет ди фузии кислорода через слой боратов, образующихся на поверхност образцов.

Московский институт
цветных металлов и золота
им. М. И. Калинина

Поступила
24.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Еременко, Карбид титана и жаростойкие материалы на его осно Изд-во АН УССР, 1954.
2. Я. С. Уманский, Карбиды твердых сплавов, Металлургиздат, 1947.
3. F. Glaser, W. Ivanick, Journ. of Metals, 4, 387, 1952.
4. J. Campbell, C. Powell, D. Novicki, B. Gonser, Journ. E ctrochem. Soc., 96, 318, 1949.
5. W. Kinna, O. Rüdiger, Arch. Eisenhüttenwesen, 24, 535, 1953.
6. R. Kieffer, F. Benesovsky, E. Galistl, Zs. Metallkunde, 43, 28 1952.
7. Г. А. Meерсон, Изв. Сектора физ-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 16, 21 1943.
8. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, Журн. прикл. химии, 27, 1115, 195
9. В. П. Ремин, Вестн. металлопром., 18, 5763, 1938.
10. В. В. Ипатьев, В. И. Тихомиров, Ученые записки ЛГУ, серия хим ческих наук, № 175, вып. 14, 7—16, 1954; «Скорость окалинообразования металлах и сплавах», ч. I. Изд-во ЛГУ, 1954.
11. Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов, Исследования по коррозии металлов, вып. АН СССР, 1952.
12. Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, System No. 22, «Titan», Weinhein Verl Chemie, Berlin, 1952.
13. Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, Металлургиздат, 1952.
14. В. И. Архаров, Журн. техн. физики, 24, 375, 1954.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ

II. СИСТЕМА Mg — Cd

Н. Н. Грацианский и П. Ф. Калюжная

В предыдущем сообщении [1] по исследованию коррозионной стойкости твердых растворов металлов In — Pb было показано, что границы коррозионной стойкости у таких легкоплавких сплавов, как In — Pb характеризующихся относительно высокими скоростями диффузии атомов при комнатной температуре), обнаруживаются при построении диаграммы состав — коррозионная стойкость. Полученные экспериментальные данные не согласуются с основными положениями теории Таммана [2], высказанными для обоснования границ коррозионной стойкости.

Исследование коррозионной стойкости сплавов Mg — Cd, представляющих ряд твердых растворов, в процессе превращения которого образуются стойкие химические соединения, также имеет большой интерес в связи с положениями теории Таммана об образовании границ коррозионной стойкости.

Как известно, установление границ коррозионной стойкости зависит от физико-химической природы сплавов, коррозионной среды и обуславливается образованием защитного барьера на поверхности сплава из атомов коррозионно-стойкого компонента или химического соединения металлов. Однако трудно представить защитный барьер, состоящий из одного или нескольких атомных слоев. Вероятно, толщина его должна исчисляться сотнями или тысячами ангстрем. Количество атомных слоев защитного барьера на поверхности металла зависит от многих причин. Одним из факторов, способствующих образованию толстого защитного барьера, предохраняющего металл от коррозии, является природа раствора и способность его ионов проникать в решетку сплава. В зависимости от разрыхленности поверхностного слоя сплава при коррозии проникновение раствора может наблюдаться на сотни и тысячи атомных слоев в глубь поверхности металла. Также трудно представить защитный барьер на поверхности сплава из остающихся в узлах кристаллической решетки атомов стойкого металла без их перегруппировки.

Рентгенографические исследования поверхности сплавов после коррозионного воздействия, проведенные Графом [3], показали, что поверхностный слой представляет решетку твердого раствора, сильно обогащенную атомами стойкого компонента. Граф предполагает, что во время коррозионного воздействия на поверхности сплава должна возникнуть подвижность атомов стойкого компонента.

Экспериментальных данных, подтверждающих подвижность атомов стойкого компонента, Граф не приводит. В связи с этим мы поставили перед собой задачу изучить коррозионную стойкость твердых растворов металлов Mg — Cd и установить толщину поверхностного слоя, образовавшегося в процессе коррозии, границы коррозионной стойкости в различных растворах и, по возможности, выяснить состав поверхностного слоя, который предохраняет глубинные слои металла от воздействия коррозионной среды.

Одни из первых работ по изучению системы Mg — Cd были проведены

Грубе [4] и Г. Г. Уразовым [5]. Грубе исследовал диаграмму плавкост этой системы методом термического анализа, Г. Г. Уразов—измерение электропроводности и твердости. Эти авторы впервые доказали, что в си стеме Mg — Cd образуется химическое соединение MgCd при кристалли зации жидкого сплава, отвечающего составу 50 ат. % компонентов, установили, что соединение MgCd в твердом состоянии претерпева полиморфное превращение при температуре 245,5—247,5°. В дальней шем при изучении диаграммы состав — свойство неоднократно отрица лось образование соединения MgCd [6—7].

Рентгенографическими исследованиями Делингера [8] установлен что в указанной системе существуют соединения $MgCd_3$ и Mg_3Cd. Кром того, Делингер высказал предположение о возможном существовани химического соединения MgCd, на основании наблюдавшихся им свер структурных линий на рентгенограмме в области состава 50 ат.% комп нентов.

В это же время Грубе и Шидт [9] провели исследования методам электропроводности и термического расширения, на основании которы пришли к заключению, что в системе магний — кадмий из твердых ра творов образуются три соединения $MgCd_3$, MgCd и Mg_3Cd, отрицая пр этом образование соединения MgCd при кристаллизации жидкого сплав

Более поздние работы были посвящены изучению условий взаимн превращений между твердыми растворами и химическими соединениям [10—13]. В этих работах впервые была изучена кинетика процесса пр вращения в твердых сплавах. Изучая изменение свойств сплавов во вр мени, авторы косвенным путем определяли скорость процесса прев щения, пользуясь измерением электропроводности и изучением изменен объема, твердости, микроструктуры и др. При этом они установили, ч максимальная скорость взаимного превращения точно отвечает соста химических соединений и падает для сплавов с избытком одного из ком нентов. Эти работы заслуживают особого внимания еще и потому, что о выполнены с металлами высокой степени чистоты в условиях, устраня щих влияние таких факторов, как окисление, переохлаждение спла при кристаллизации и т. д. Указанные авторы установили, что в систе магний — кадмий образуется три соединения $MgCd_3$, MgCd и Mg_3C из которых MgCd образуется при кристаллизации жидкого сплав Mg_3Cd — в процессе превращения твердого раствора в течение 25—30 ча при температуре 120—130° и $MgCd_3$— также в процессе превращен твердого раствора при комнатной температуре в течение 20—24 час.

Превращение химического соединения MgCd из одной модификац в другую протекает в течение 48 час. при температуре 259°.

Изучение микроструктуры при этом показало, что превращение в тве дом растворе начинается с границ и распространяется в глубь зерен.

Другая группа работ [14—16] посвящена исследованию диаграмм состав — свойство методами изучения коррозионной стойкости и поте циалов сплавов под воздействием агрессивных сред. Несмотря на что результаты измерений потенциалов, полученные различными авт рами, очень разноречивы, на диаграмме состав — потенциал явно вид их связь с составом сплавов. По данным работ [15] в 1 *N* растворе MgS скачок потенциала на диаграмме состав — потенциал обнаруживает в области 50 ат. % Cd, а в работе [16] было найдено, что кривая состав потенциал в 0,1 *N* растворе $MgSO_4$ имеет два перегиба, отвечающих сост ву 25 и 75 ат. % Cd. (В работе [16] исследовались сплавы, отожженн при условиях, исключающих образование химических соединений твердых растворов.)

В работе [16] на диаграмме состав — коррозионная стойкость бы также обнаружено (по весовым показателям коррозии) два перегиб отвечающих составу 25 и 12,5 ат. % Cd. Однако коррозионная стойкос и потенциалы этих сплавов в различных средах изучены недостаточн

ы считали целесообразным провести исследования коррозионной стой-
эсти сплавов Mg — Cd, подвергнутых различному отжигу с одновремен-
ым измерением потенциалов сплавов в той же среде. Исследования
роводились в различных средах, при разных температурах. Изменение
става и состояния поверхности сплава мы контролировали измерением
икротвердости поверхностного слоя и количественным определением
эталлов, перешедших в раствор в процессе коррозионных испытаний.

Для изготовления сплавов были взяты чистые магний и кадмий. В результате спек-
ального анализа металлов установлено, что кадмий содержал следы меди и свинца,
магний — следы меди и кальция.

Сплавы готовились сплавлением металлов под слоем карналлита. После тщатель-
ого перемешивания сплав засасывали в стеклянные трубочки диаметром 8—10 *мм*,
из полученных палочек изготовлялись образцы для исследования.

Состав сплавов, подвергавшихся исследованию, приведен в таблице.

№ по пор.	Состав сплава в ат. %	№ по пор.	Состав сплава в ат. %
1	Чистый кадмий	7	Cd—45, Mg—55
2	Cd—80, Mg—20	8	Cd—35, Mg—65
3	Cd—75, Mg—25	9	Cd—25, Mg—75
4	Cd—65, Mg—35	10	Cd—20, Mg—80
5	Cd—55, Mg—45	11	Чистый магний
6	Cd—50, Mg—50		

Исследованию подвергались образцы сплавов двух видов: первые (I) после вы-
авнивающего отжига при температурах превращения твердых растворов в химиче-
кие соединения и вторые (II) после отжига в условиях, исключающих образование
имических соединений в твердых растворах.

Отжиг первых образцов сплавов производился под вакуумом.

Сплавы № 2, 3, 4 выдерживались 220 часа, при обычной температуре *.

» » 5, 6, 7 отжигались 122 часа при температуре 259°.

» » 8, 9, 10 » 122 » » » 120—130°.

Вторые образцы сплавов готовились путем закалки твердых растворов, нагретых
ыше температуры превращения их в химические соединения.

Сплавы № 2, 3, 4 подвергались закалке после нагрева до 150—160°.

Сплавы № 5, 6, 7 » » » » до 390°.

Сплавы № 8, 9, 10 » » » » до 340°.

Исследование коррозионной стойкости сплавов.
качестве коррозионных сред для сплавов Mg—Cd были взяты 0,1 *N* раствор H_2SO_4 и
%-ный раствор NH_4Cl. В этих растворах хорошо растворяется Mg и незначительноCd.

Исследование коррозионной стойкости образцов сплавов производилось весовым
объемным методами при температуре 16 и 40°.

Полученные данные сравнивались с результатами весовых потерь,
ассчитанных на основании данных анализа растворов после коррозии.
есовые показатели коррозии Mg — Cd сплавов при 16° представлены на
ис. 1: кривая *1*—для 0,1 *N* H_2SO_4 и кривая *2*—для 5%-ного раствора NH_4Cl.

Коррозионные потери, вычисленные по анализу для 0,1 *N* H_2SO_4
ри 16°, представлены на рис. 1 кривой *3*. Весовые показатели коррозии
ри 40° представлены на рис. 2, кривая *1* для 0,1 *N* H_2SO_4 и кривая *2*
ля 5%-ного раствора NH_4Cl.

Из полученных данных о коррозии Mg — Cd сплавов следует, что в
казанных растворах при 16 и 40° обнаруживаются границы коррозион-
ой стойкости в области состава 75 ат.% Mg.

Коррозионные потери, вычисленные по объему газа, выделенного
ри коррозии, также подтверждают существование границ коррозионной
тойкости в области состава 75 ат.% Mg.

---

* Значения температур отжига были взяты из работ Н. И. Степанова и И. И Кор-
илова [11, 12].

При исследовании коррозионной стойкости Mg—Cd сплавов замечено, что первое время коррозионные потери уменьшаются более интенсивно, а со временем замедляются. Это объясняется, вероятно, изменениями, происходящими в поверхностном слое сплавов под воздействием коррозионных сред.

В результате проведенных анализов растворов установлено, что во всех растворах обнаружен в больших количествах магний и только в растворах, где испытывались сплавы с большим содержанием кадмия (65—80 ат.%), обнаружены незначительные следы кадмия.

Результаты исследования коррозионной стойкости сплавов, изготовленных в условиях, исключающих превращение твердых растворов

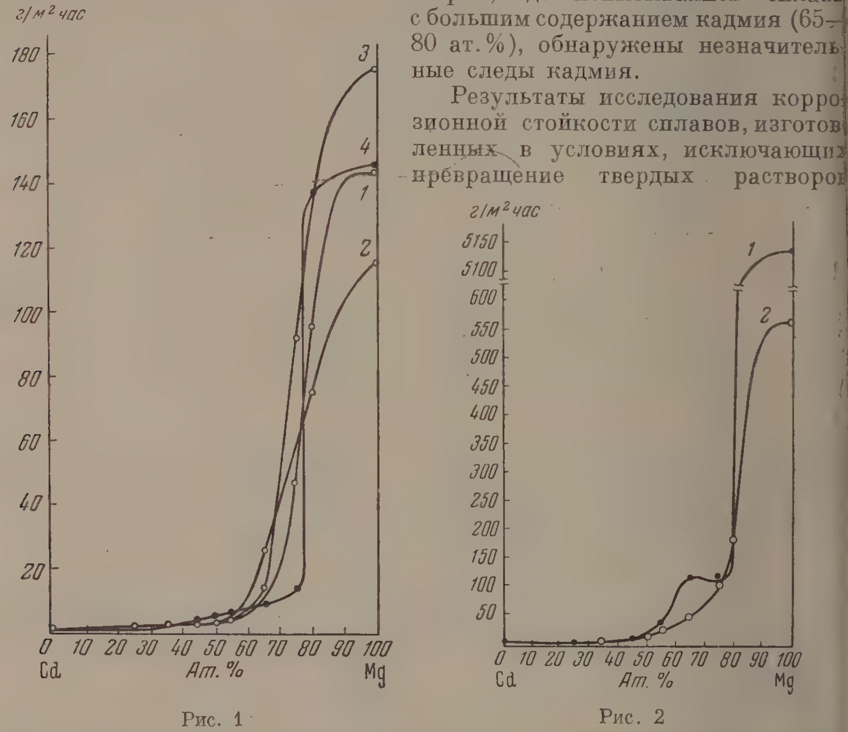


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма состав — коррозионная стойкость при 16°. *1* — для 0,1 *N* H_2SO_4; *2* — для 5%-ного NH_4Cl по весовым показателям коррозии; *3* — для 0,1 *N* H_2SO_4 по анализу растворов после коррозии; *4* — для 0,1 *N* H_2SO_4 по весовым показателям коррозии для сплавов (II)

Рис. 2. Диаграмма состав — коррозионная стойкость при 40°. *1* — для 0,1 *N* H_2SO_4; *2* — для 5%-ного NH_4Cl по весовым показателям коррозии

в химическое соединение, представленные на рис. 1. кривая *4*, свидетельствуют о том, что и в этом случае граница коррозионной стойкости устанавливается в области сплавов с 75 ат. % Mg.

Измерение потенциалов — корродирующих сплавов. Установка для коррозионных испытаний позволяла провести одновременно измерения потенциалов корродирующих сплавов во времени. К образцам, помещенным в раствор для коррозионных испытаний, был подведен контакт, изолированный от действия раствора и подключенный к потенциометру. В качестве электрода сравнения при измерениях служил насыщенный каломельный электрод. Измерения проводились при 16 и 40° в течение 150—200 час. для коррозионностойких сплавов и в течение 6—7 час. для нестойких сплавов.

Результаты измерений потенциалов сплавов в 0,1 *N* растворе H_2SO_4 при 16° во времени представлены на рис. 3; при тех же условиях в 5%-ном растворе NH_4Cl — на рис. 4.

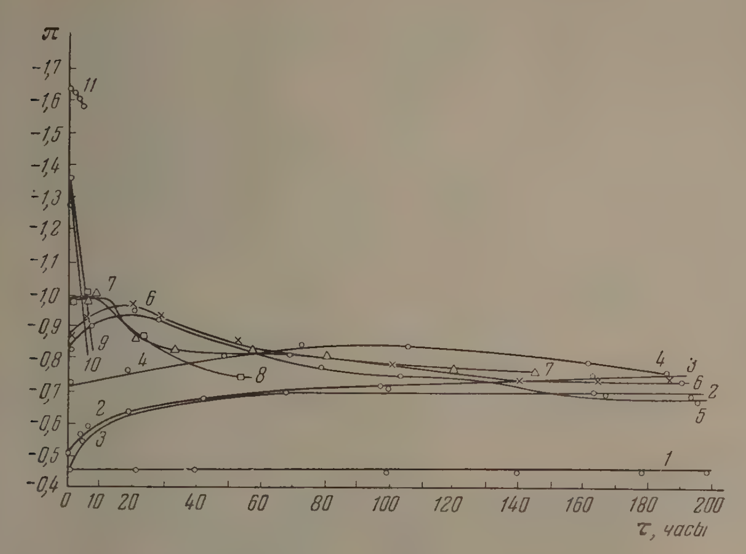


Рис. 3. Диаграмма потенциал — время при 16° для 0,1N H_2SO_4. *1* — Cd 100%; *2* — Cd 80%, Mg — 20%; *3* — Cd 75%, Mg — 25%; *4* — Cd 65%, Mg — 35%; *5* — Cd 55%, Mg — 45%; *6* — Cd 50%, Mg — 50%; *7* — Cd 45%; Mg — 55%; *8* — Cd — 35%, Mg — 65%; *9* — Cd — 25%; Mg — 75%; *10* — Cd — 20%, Mg — 80%; *11* — Mg — 100%

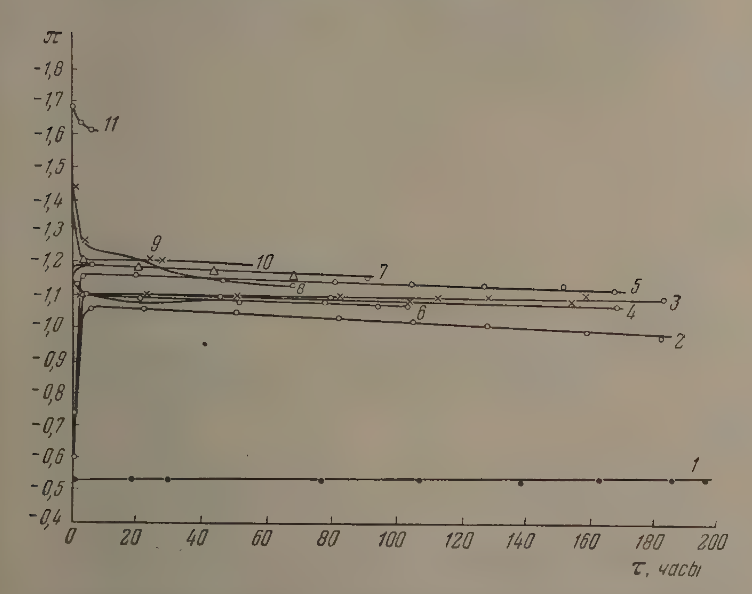


Рис. 4. Диаграмма потенциал—время при 16° для 5%-ного раствора NH_4Cl. *1* — Cd — 100%; *2* — Cd — 80%, Mg — 20%; *3* — Cd — 75%, Mg — 25%; *4* — Cd — 65%, Mg — 35%; *5* — Cd — 55%, Mg — 45%; *6* — Cd — 50%, Mg — 50%; *7* — Cd — 45%, Mg — 55%; *8* — Cd — 35%, Mg — 65%; *9* — Cd — 25%, Mg — 75%; *10* — Cd — 20%, Mg — 80%; *11* — Mg — 100%

Полученные данные показывают, что в начале измерений значения величин потенциалов сплавов сильно изменяются, а через 50—60 час. для 0,1 N H_2SO_4 и через 10—20 час. для 5%-ного раствора NH_4Cl приближаются к стационарным величинам.

Установление потенциалов при 40° происходит быстрее, чем при 16°. Значения установившихся потенциалов в зависимости от состава сплава представлены на рис. 5 для 0,1 N H_2SO_4 при 16°, кривая *1*, для 5%-ного раствора NH_4Cl при 16° — кривая *2*,

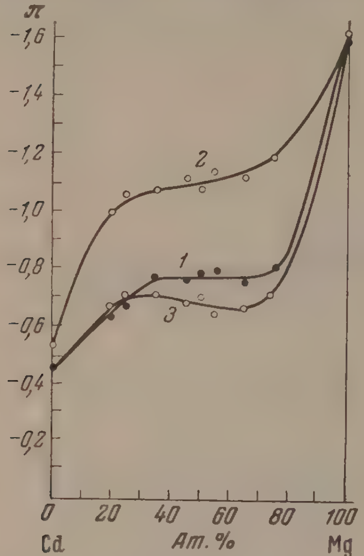


Рис. 5. Диаграммы состав — установившийся потенциал при 16°. *1* —для 0,1 N H_2SO_4; *2*—для 5% -ного NH_4Cl; *3* — для 0,1 N H_2SO_4 сплавов (II)

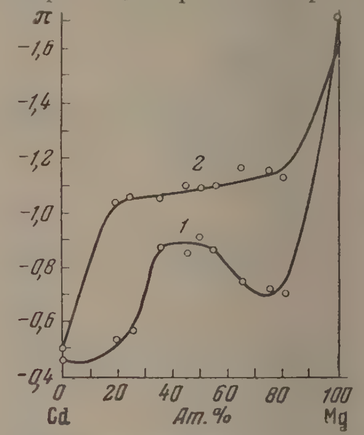


Рис. 6. Диаграма состав — потенциал при 40°. *1* — для 0,1 N H_2SO_4; *2* — для 5%-ного NH_4Cl

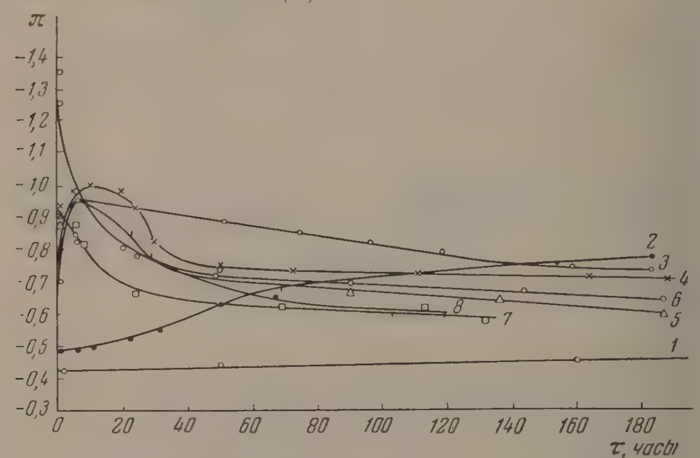


Рис. 7. Диаграмма потенциал — время при 16° для 0,1 N H_2SO_4 и сплава: *1* — Cd — 100%; *2* — Cd — 80%; Mg — 20%; *3* — Cd — 75%, Mg — 25%; *4* — Cd — 65%, Mg — 35%; *5* — Cd — 55%, Mg —45%; *6* — Cd — 50%, Mg — 50%; *7* — Cd — 45%, Mg — 55%; *8* — Cd — 35%, Mg — 65%; *9* — Cd — 25%, Mg — 75%; *10* — Cd — 20%, Mg — 80%

При рассмотрении диаграммы состав — потенциал для указанных сред и условий испытания видно, что значения величин потенциалов сплавов изменяются от потенциала кадмия до потенциала магния без резких скачков.

На рис. 6 представлены изменения величин установившихся потенциалов в зависимости от состава сплава для 0,1 *N* H_2SO_4 при 40° кривая *1* для 5% NH_4Cl при 40° — кривая *2*. Как видно, и в этом случае значения потенциалов изменяются без резких скачков. Изменение во времени значений потенциалов Mg — Cd сплавов, изготовленных в условиях, исключающих превращение твердых растворов в химические соединения и испытанных в 0,1 *N* H_2SO_4 при 16°, представлены на рис. 7. В этом случае приближение потенциалов к установившимся величинам наблюдается через 120—140 час. При рассмотрении диаграммы состав — потенциал для этих же сплавов (рис. 5, кривая *3*) видно, что потенциалы сплавов изменяются также без резких скачков.

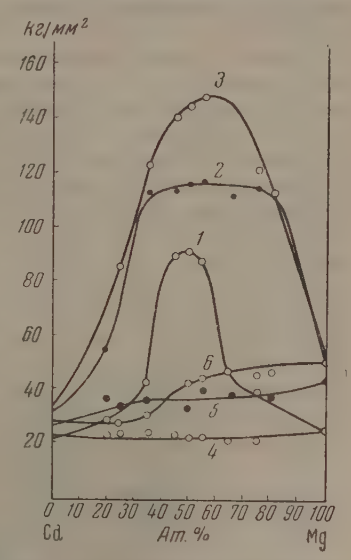


Рис. 8. Диаграмма состав — микротвердость. Сплавы до травления: *1* — нагрузка 2 *г*; *2* — нагрузка 10 *г*; *3* — нагрузка 50 *г*; сплавы после травления; *4* — нагрузка 2 *г*; *5* — нагрузка 10 *г*; *6* — нагрузка 50 *г*

Измерение микротвердости сплавов. Измерение микротвердости Mg — Cd сплавов производилось нами с целью изучения изменений, происходящих в поверхностном слое сплавов под действием коррозионных сред.

Определение микротвердости при различных нагрузках дает возможность исследовать изменения в поверхностном слое на различных глубинах. Измерение микротвердости производилось на приборе ПМТ-3 М. М. Хрущова и Е. С. Берковича [17], который дает возможность измерить твердость самых верхних слоев металлов толщиной от 0,3 μ. Исследованию подвергались образцы сплавов до и после действия на них коррозионных сред при нагрузках 0,5; 2, 5, 10, 20 и 50 *г*.

Результаты исследований микротвердости сплавов до травления в 0,1 *N* раствора H_2SO_4 при нагрузках 2, 10 и 50 *г* представлены на кривых *1*, *2*, *3* рис. 8 и сплавов после травления на кривых *4*, *5*, *6*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система Mg — Cd представляет ряд твердых растворов, образованных двумя пересекающимися на ординате ветвями при содержании компонентов 50 ат.%, отвечающем по составу химическому соединению MgCd. Химические соединения $MgCd_3$ и Mg_3Cd образуются в процессе превращения твердых растворов, поэтому при коррозионных исследованиях поверхности сплавов различных составов будут иметь неодинаковую неоднородность. Неоднородность поверхности сплавов может увеличиваться с течением времени коррозионных испытаний за счет превращений в твердых растворах. В результате воздействия коррозионной среды на поверхность Mg — Cd сплавов атомы Mg, как менее стойкого компонента сплава, будут переходить в раствор.

При интенсивном растворении сплавов, богатых Mg, остающиеся на поверхности сплава атомы более стойкого компонента Cd, теряя связь, могут частично переходить в раствор, из которого они вытесняются обратно на поверхность сплава растворяющимся магнием.

Анализ растворов подтверждает возможность такого механизма растворения. С поверхности сплавов, богатых Mg, в результате коррозионного воздействия могут также частично уходить в раствор оставшиеся

частицы химических соединений Mg_3Cd или MgCd. Вытесненный из рас твора слой атомов кадмия не образует плотного сплошного слоя, который мог бы служить барьером, предохраняющим сплав от разрушений корро зионной средой. В твердых растворах, более богатых кадмием, где рас творение происходит гораздо медленнее, небольшая часть атомов кадмия может попасть в раствор, а остающиеся на поверхности атомы кадмия вследствие обладания повышенной свободной энергией за счет частичной потери связи с атомами металла, перешедшего в раствор, могут перегруп пироваться, создавая в поверхностном слое сплошной барьер из атомо стойкого кадмия или частиц химического соединения.

Таким образом перегруппировке атомов в поверхностном слое сплав на границе с коррозионной средой, кроме теплового их движения, могу способствовать коррозионные разрушения поверхности сплава. Это под тверждается кривыми установления постоянных величин весовых пока зателей коррозии во времени, а также установлением границ коррозион ной стойкости, в зависимости от состава сплава (II). Исходя из физико химических свойств образующихся структурных составляющих сплава можно предвидеть, что наилучшими для установления границ коррозион ной стойкости являются соотношения между магнием и кадмием 1 : 1 отвечающие составу химического соединения MgCd, 3 : 1, отвечающи составу Mg_3Cd, или 1 : 3, отвечающие составу $MgCd_3$. Эти соединени и являются наиболее коррозионностойкими.

При испытании сплавов в 0,1 N растворе H_2SO_4 при 16° граница кор розионной стойкости устанавливается при 75 ат.% магния и ниже, чт соответствует составу химического соединения Mg_3Cd.

В твердых растворах, более богатых магнием, скорость растворени в 0,1 N растворе H_2SO_4 превышает скорость перегруппировки атомо поэтому образование защитного слоя затруднено.

При повышении температуры коррозионных испытаний до 40° границ коррозионной стойкости устанавливается также при содержании в твер дом растворе 75 ат. % магния. Это свидетельствует о том, что и при по вышенных температурах химическое соединение Mg_3Cd отличается повы шенной коррозионной стойкостью.

Сплавы, богатые кадмием, трудно растворимы в 0,1 N раствор H_2SO_4 вследствие создания защитного барьера, вероятно, из атомо кадмия или частиц химического соединения. Таким образом коррозион ные процессы, протекающие на границе металл — раствор, обуславли ваются не только первоначальным составом и структурой поверхностног слоя сплава, а также изменениями состава и структуры в поверхностно слое сплава, происходящими за счет перегруппировки атомов.

Толщина поверхностного слоя зависит не только от количества ат мов, участвующих в перегруппировке на поверхности, но и от возмож ности проникновения ионов раствора в глубь поверхности через ми кроканалы кристаллической решетки, образующиеся после растворени атомов магния. Измерения микротвердости после воздействия на спла коррозионных сред показывают, что глубина измененного по твердост слоя на поверхности распространяется на 3—4 μ, причем глубина микр трещин до коррозии была равна 1—2 μ. Это указывает на изменени в поверхностном слое MgCd сплавов после воздействия коррозионно среды. Анализ диаграммы состав — микротвердость Mg — Cd сплаво при различных нагрузках показывает, что максимальная микротвердост обнаруживается у них в области 45—55 ат.% Mg, что соответствует с ставу химического соединения MgCd.

Значения микротвердости поверхности сплава после коррозионны воздействий сильно изменяются. Поверхность сплавов вне зависимост от состава имеет приблизительно одинаковую микротвердость, т. е. сплава на всем протяжении диаграммы в результате коррозионного во действия устанавливается однородность состава на поверхности.

Глубина однородного поверхностного слоя меньше одного микрона. Однородность более глубоких слоев поверхности (2—3 μ) наблюдается у сплавов с содержанием Mg выше 30 ат. %. Величина микротвердости после травления уменьшается, вероятно, вследствие разрыхления кристаллов на поверхности сплавов.

Как мы указывали в предыдущей статье [1], измерение потенциалов корродирующих металлов и сплавов также имеет большое значение для характеристики коррозионных процессов. Потенциалы корродирующих сплавов зависят от процессов, происходящих на анодных и катодных участках микроэлементов, особенно анодной и катодной поляризации. Большое значение для величин потенциалов корродирующих сплавов приобретает также соотношение величин анодных и катодных площадей и их изменение во время коррозионного процесса.

При рассмотрении экспериментальных данных рис. 7 видно, что потенциал твердых растворов с содержанием до 50 ат. % Cd в 0,1 *N* H_2SO_4 с течением времени приобретает более электроположительное значение, что, повидимому, указывает на увеличение анодной полиризации, вследствие удаления атомов анодного компонента.

Потенциалы корродирующих твердых растворов Mg — Cd с содержанием кадмия от 50 до 100 ат. % с течением времени приобретают более электроотрицательное значение, что, повидимому, указывает на увеличение катодной поляризации.

На диаграмме значений установившихся потенциалов в зависимости от состава твердого раствора металлов Mg — Cd в 0,1 *N* растворе H_2SO_4 резкого изменения кривой не наблюдается (рис. 5).

При повышении температуры коррозионных испытаний до 40° наблюдаются аналогичный ход кривых на диаграммах потенциал — время и состав — потенциал, как при 16°, т. е. нет резкого скачка потенциала.

При сопоставлении результатов измерений скорости коррозии по весовым показателям с результатами изменения значений потенциалов в зависимости от состава сплава определенной связи не наблюдается.

Результаты коррозионных испытаний в 0,1 *N* H_2SO_4 сплавов, изготовленных в условиях, исключающих образование химических соединений за счет превращений твердых растворов, показали одинаковые результаты с полученными сплавами при нормальных условиях. Однако величины весовых показателей коррозии таких сплавов устанавливаются в течение более длительного времени. Время, необходимое для получения установившихся величин потенциалов сплавов, отожженных в условиях, исключающих образование химических соединений, также более длительное, что указывает на наиболее вероятный механизм образования защитного барьера за счет возможной перегруппировки атомов в поверхностном слое сплава на границе с коррозионной средой.

Исследования твердых растворов металлов Mg — Cd в 5%-ном растворе NH_4Cl показали, что коррозионные процессы в этих растворах протекают несколько быстрее, благодаря чему величины коррозионных потерь и потенциалы корродирующих сплавов во времени также устанавливаются быстрее.

На диаграмме состав — коррозионная стойкость (рис. 1 и 2) при 16° кривая имеет резкий скачок при 75 ат. % Mg, что указывает на установление границы коррозионной стойкости сплавов с содержанием кадмия выше 25 ат. % за счет создания защитного барьера, вероятно, из частиц химического соединения Mg_3Cd. При увеличении температуры коррозионных испытаний до 40° в 5%-ном растворе NH_4Cl ускоряются процессы перегруппировки атомов на поверхности сплава с образованием барьера, предохраняющего сплав от разрушения.

Кривые потенциал — время в 5%-ном растворе NH_4Cl показывают, что Mg — Cd сплавы можно подразделить на две группы: богатые магнием и богатые кадмием. Потенциалы сплавов, богатых магнием, быстро при-

обретают более положительное значение, что указывает, повидимому на увеличение анодной поляризации.

Потенциалы сплавов, богатых кадмием, также быстро приобретаю более отрицательное значение, что указывает, повидимому, на увеличе ние катодной поляризации.

На диаграмме состав — потенциал кривая не имеет скачков, а довольн плавно изменяется от потенциала магния к потенциалу кадмия.

На основании рассмотренных экспериментальных данных можно за ключить, что границы коррозионной стойкости обуславливаются дл Mg — Cd сплавов в обоих растворах образованием защитного барьер из частиц химического соединения Mg_3Cd.

Диаграммы состав — коррозионная стойкость показывают, что на гра нице сплав — раствор может образовываться защитный барьер не тольк из частиц химического соединения Mg_3Cd, но и MgCd и $MgCd_3$, а такж атомов кадмия.

ВЫВОДЫ

1. В работе исследована коррозионная стойкость в 0,1 *N* H_2SO_4 и 5%-но NH_4Cl при температуре 16 и 40° твердых растворов металлов Mg — (с двумя структурами, первые (I) после выравнивающего отжига при те пературах превращения твердых растворов в химические соединен и вторые (II) — после отжига в условиях, исключающих образован химических соединений в твердых растворах.

Твердые растворы металлов Mg—Cd (II), которые при коррозионн испытаниях в указанных растворах в процессе превращения при обычн температуре могут образовывать химические соединения, обнаружива границы коррозионной стойкости, что не согласуется с положениям теории Таммана.

2. Границы коррозионной стойкости Mg—Cd сплавов (I), устано ленные по весовым показателям коррозии, в 0,1 *N* H_2SO_4 и 5%-ном NH_4 при 16 и 40°, обнаруживаются на диаграммах состав — коррозионн стойкость в области концентрации ниже 75 ат.% Mg, вероятно, за счет обр зования на поверхности защитного барьера, предохраняющего сплав коррозии, из частиц химического соединения Mg_3Cd. Кривая на диаграм состав — потенциалы, в тех же средах, показывает, что величины п тенциалов корродирующих сплавов изменяются в зависимости от соста без резких скачков.

Аналогичные результаты получаются у твердых растворов (II), одна время для получения установившихся величин потенциалов и коррозис ной стойкости требуется гораздо большее — необходимое, вероятн для завершения превращений в твердых растворах.

3. Измерение микротвердости поверхностных слоев твердых раствор металлов Mg — Cd показывает, что максимальная твердость на диаграм состав — твердость обнаруживается в области 45—55 ат.% Mg, что со ветствует составу химического соединения MgCd.

В результате коррозионного воздействия твердость поверхности уме шается, причем вне зависимости от состава имеет почти одинаковую личину, что указывает на образование однородного состава на повер ности сплавов.

Глубина разрыхленного слоя сплавов до коррозии равна 1—2 а после коррозии увеличивается до 3—4 μ. Глубина однородного сл на поверхности после коррозии меньше одного микрона. Однородно более глубоких слоев поверхности (2—3 μ) наблюдается у сплавов с держанием Mg выше 30 ат.%.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
9.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Грацианский и М. Л. Каплан, Журн. физ. химии, **30**, 651, 1956.
2. G. Tamman, Zs. anorg. u. allg. Chem., **107**, 289, 1919.
3. Л. Граф, Вестник науки и техники, № 5, 1933.
4. G. Grube, Zs. anorg. Chem., 49, 72, 1906.
5. Г. Г. Уразов, Zs. anorg. Chem., **73**, 31, 1912.
6. G. Brunny u. C. Sandonini, Zs. anorg. Chem., **78**, 273, 1912.
7. W. Hume Rothery a. S. Roweel, Journ. Inst. of Metals, **38**, 137, 1927.
8. U. Dehlinger, Zs. anorg. allg. Chem., **194**, 223, 1930.
9. G. Grube u. E. Schedt, Zs. anorg. allg. Chem., **194**, 190, 1930.
10. Н. И. Степанов и С. А. Булах, ДАН, **4**, 138, 1935.
11. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 313, 1937; Скорость превращения в твердых растворах сплавов магний — кадмий, М.— Л., 1935.
12. Н. И. Степанов и И. И. Корнилов, Изв. Сект. физ.-хим. анализа, **10**, 67, 79, 97, 1938.
13. Н. В. Агеев и Д Л. Агеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 143, 1946.
14. R. Kremman u. J. Gmahl-Pommer, Zs. Metallkde, **12**, 361, 1920.
15. G. Winogorow u. J. Petrenko, Zs. anorg. allg. Chem., **150**, 254, 1926.
16. В. В. Скорчеллетти и А. И. Шултин, Химическое разрушение металлов, М.— Л., 1934.
17. М. М. Хрущов и Е. С. Беркович, Приборы ПМТ-22 и ПМТ-3 для испытания на микротвердость, 1950.

«МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ» МОДЕЛЬ В ПРИМЕНЕНИИ К МОЛЕКУЛЕ АКРОЛЕИНА

Т. Н. Рекашева

В настоящей работе на основе модели свободных электронов рас сматривается молекула акролеина, для которой вычислены дипольны момент, частота, соответствующая наиболее длинноволновому переход в поглощении, а также сила осциллятора для этого перехода. При этом используется усложненная «металличе ская» модель, предложенная ранее М. Г Веселовым и автором [1] для учета индук ционного влияния электроотрицательног атома-заместителя в молекулах с сопря женными связями. Согласно этой модел индукционное влияние электроотрица тельного атома-заместителя в молекул учитывается посредством введения в по тенциальный ящик углубления V_0, величи на которого принимается равной прибли зительно среднему арифметическому раз ностей энергий ионизации и энерги электронного сродства атомов углерода атома-заместителя.

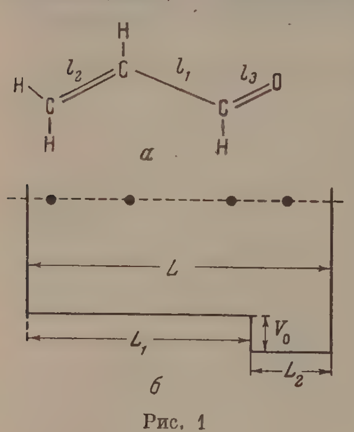


Рис. 1

Для молекулы акролеина $CH_2{=}CH{-}{-}CH{=}O$ (рис. 1, *а*), в которой имеетс индукционное влияние электроотрицатель ного атома кислорода, мы получаем таким образом величину V_0 углуб ления (рис. 1, *б*) равной 0,083 ат. ед. Далее принимаем, что вдоль свя зей могут свободно перемещаться четыре подвижных электрона молекулы по одному от каждого из атомов, участвующих в сопряжении.

Введем следующие обозначения: через a_1 и a_2 обозначим гомеополяр ные радиусы атомов углерода и кислорода, через l_1, l_2 и l_3— длины связе C—C, C=C и C=O соответственно. Тогда длина потенциального ящик (рис. 1, *б*):

$$L = L_1 + L_2,$$

где

$$L_1 = a_1 + l_2 + l_1 + l_3 - a_2$$

и

$$L_2 = 2a_2.$$

Приняв известные данные: $l_1 = 2{,}76$ ат. ед.; $l_2 = 2{,}55$ ат. ед. и $a_1 = 1{,}4$ ат. ед. и для a_2 и l_3 следующие значения: $a_2 = 1{,}04$ ат. ед. [2]; $l_3 = 2{,}27$ ат. ед. [3], мы получаем $L_1 = 7{,}99$ ат. ед.; $L_2 = 2{,}08$ ат. ед. $L = 10{,}07$ ат. ед.

Переходя к решению уравнения Шредингера для свободных электро нов в одномерном потенциальном ящике с углублением V_0, обозначим через s линейную координату, выражающую расстояние вдоль связей $C = C$, $C - C$ и $C = O$. Используя граничные условия, а также услови непрерывности для волновых функций и их первых производных в точк

$= L_1$, мы получили следующее выражение для волновых функций:

$$\Psi_n = A_n \sin \alpha_n s \quad \text{для} \quad 0 \leqslant s \leqslant L_1,$$
$$\Psi_n = A_n \frac{\sin \alpha_n L_1}{\sin \beta_n L_2} \sin \beta_n (L - s) \ \text{для} \ L_1 \leqslant s \leqslant L, \tag{1}$$

где

$$\alpha_n = \sqrt{2E_n}, \ \beta_n = \sqrt{2(E_n + V_0)} \ \text{и} \ n = 1, 2, 3, \ldots$$

Собственные значения энергии определяются уравнением

$$\beta_n \operatorname{tg} \alpha_n L_1 + \alpha_n \operatorname{tg} \beta_n L_2 = 0. \tag{2}$$

Решая уравнение (2) графическим способом, мы нашли следующие значения для первых трех его корней: $\alpha_1 = 0{,}285$ ат. ед.; $\alpha_2 = 0{,}601$ ат. ед. и $\alpha_3 = 0{,}915$ ат. ед. Нормировочные множители для соответствующих волновых функций таковы:

$$A_1 = 0{,}433; \ A_2 = 0{,}444 \ \text{и} \ A_3 = 0{,}449.$$

Трем наиболее глубоким энергетическим уровням подвижных электронов в акролеине соответствуют энергии

$$E_1 = 0{,}041 \ \text{ат. ед.}; \ E_2 = 0{,}181 \ \text{ат. ед. и}$$
$$E_3 = 0{,}419 \ \text{ат. ед.}$$

Для перехода с минимальным возбуждением разность энергий

$$E_3 - E_2 = 0{,}238 \ \text{ат. ед.},$$

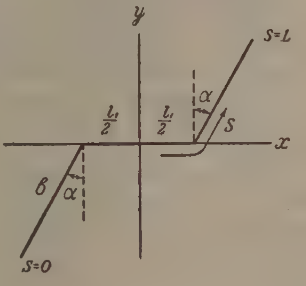


Рис. 2

что соответствует частоте 52 200 $см^{-1}$. Это значение для частоты, по всей вероятности, следует сравнивать с величиной $\nu = 50\,700$ $см^{-1}$ [4], которую дает опыт для наиболее длинноволнового из дозволенных переходов в акролеине.

Полученные выражения для волновых функций позволяют определить силу осциллятора для рассматриваемого перехода $E_2 \to E_3$, пользуясь известной формулой

$$f_{nk} = \frac{2}{3}(E_n - E_k) \{ |X_{nk}|^2 + |Y_{nk}|^2 + |Z_{nk}|^2, \tag{3}$$

где X_{nk}, Y_{nk} и Z_{nk} — матричные элементы дипольного момента, т. е.

$$X_{nk} = \int \Psi_n^* x \Psi_k \, d\tau, \qquad Y_{nk} = \int \Psi_n^* y \Psi_k \, d\tau, \qquad Z_{nk} = \int \Psi_n^* z \Psi_k \, d\tau. \tag{4}$$

Рассматривая молекулу акролеина в транс-форме и выбирая прямоугольную систему координат так, как указано на рис. 2, имеем

$$x = -\frac{l_1}{2} - (b - s) \sin \alpha \qquad \text{для} \ 0 \leqslant s \leqslant b,$$
$$x = s - \left(b + \frac{l_1}{2}\right) \qquad \text{для} \ b \leqslant s \leqslant b + l_1, \tag{5}$$

$$x = \frac{l_1}{2} + [s - (b + l_1)] \sin\alpha \qquad \text{для } b + l_1 \leqslant s \leqslant L;$$

$$y = -(b - s) \cos\alpha \qquad \text{для } 0 \leqslant s \leqslant b,$$

$$y = 0 \qquad \text{для } b \leqslant s \leqslant b + l_1, \qquad (6$$

$$y = [s - (b + l_1)] \cos\alpha \qquad \text{для } b + l_1 \leqslant s \leqslant L$$

$$\text{и } z = 0.$$

Здесь α — угол, обозначенный на рис. 2, а $b = l_2 + a_1$, т. е. 4,00 ат. ед

Опуская вычисления интегралов (4), приведем сразу выражения дл матричных элементов интересующего нас перехода:

$$X_{23} = -0{,}772 - 1{,}195 \sin\alpha,$$

$$Y_{23} = -1{,}195 \cos\alpha. \qquad (7$$

Значения угла α, по данным различных авторов, лежат в пределах от 3 до 34°. Соответственно для силы осциллятора f_{23} по формулам (3) и (7 (с учетом заполнения уровня E_2 двумя электронами) получаем значения лежащие в пределах от 0,94 до 0,97. Опытная величина числа f, найденна для соответствующего перехода из кривых поглощения раствора акр леина в гексане, равна 0,69 [4].

При помощи найденных волновых функций вычисляем также диполь ный момент, создаваемый π-электронами в молекуле акролеина в тран форме.

Для проекций моментов отрицательного заряда, создаваемого четыр мя подвижными электронами, расположенными на уровнях E_1 и E мы имеем

$$p_x^- = -2\int_0^L x(s)\,\psi_1^2(s)\,ds - 2\int_0^L x(s)\,\psi_2^2(s)\,ds,$$
$$(8$$
$$p_y^- = -2\int_0^L y(s)\,\psi_1^2(s)\,ds - 2\int_0^L y(s)\,\psi_2^2(s)\,ds.$$

Здесь L — длина всей молекулы, $\psi_1(s)$ и $\psi_2(s)$ — волновые функци (1), соответствующие энергетическим состояниям E_1 и E_2, а $x(s)$ и $y($ определяются равенствами (5) и (6).

Опуская сложные результирующие выражения интегралов, приведе только конечный результат для p_x^- и p_y^-:

$$p_x^- = 0{,}0876 + 0{,}4872 \sin\alpha, \; p_y^- = 0{,}4872 \cos\alpha.$$

Далее, приняв равномерное распределение положительного заряда п всей длине молекулы, получим для проекции моментов положительно заряда p_x^+ и p_y^+ следующие формулы:

$$\frac{L}{4} p_x^+ = \frac{l_1}{2}(L - 2b - l_1) + \frac{\sin\alpha}{2}[(L - (b + l_1)^2 - b^2],$$

$$\frac{L}{4} p_y^+ = \frac{\cos\alpha}{2}[(L - (b + l_1))^2 - b^2]$$

или

$$p_x^+ = -0{,}3782 - 1{,}0018 \sin\alpha, \; p_y^+ = -1{,}0018 \cos\alpha.$$

Результирующий дипольный момент размазанного положительного заряд и четырех π-электронов получается равным 0,71—0,72 ат. ед. в зависи мости от выбора угла α в пределах от 30 до 34°. Очевидно, эту величин

ельзя сравнивать непосредственно с опытным значением дипольного момента $\mu = 1{,}19$ ат. ед. [5], так как в образовании дипольного момента олекулы участвуют также и σ-связи. Однако несомненно, что полярность олекулы в основном определяется смещением подвижных π-электронов электроотрицательному атому кислорода, и поэтому вычисленное значение дипольного момента π-электронов следует признать удовлетворительным.

В заключение выражаю благодарность М. Г. Веселову за руководство астоящей работой.

ВЫВОДЫ

1. На основе усложненной «металлической» модели для молекулы кролеина вычислены энергетические уровни участвующих в сопряжении -электронов.

1. Найденная частота, соответствующая наиболее длинноволновому ереходу в поглощении, находится в хорошем согласии с опытом.

3. Вычислена сила осциллятора для рассматриваемого длинноволового перехода. Величина ее близка к опытному значению числа f, айденному из кривых поглощения для раствора акролеина в гексане.

4. Вычислен в удовлетворительном согласии с опытом дипольный омент молекулы акролеина.

Ленинградский кораблестроительный институт

Поступила 11.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

. М. Г. Веселов и Т. Н. Рекащева, Вестн. Ленингр. ун-та, № 5, 149, 1954.
. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.
. Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946, стр. 219.
. McMurry, Journ. Chem. Phys., 9, 241, 1941.
. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte u. Funktionen, 6. Aufl., I. B., 3. T., 1951.

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА НА ГЛАДКОМ ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

II. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ХЛОР-ИОНА МЕТОДОМ ПЕРЕМЕННЫХ ТОКОВ

Л. М. Елина, Т. И. Борисова и Т. С. Филиппов

При электролизе растворов хлоридов щелочных металлов и разбав ленных растворов соляной кислоты возможно образование на аноде раз личных кислородных соединений хлора. Понимание механизма электро химического образования этих соединений представляет наряду с большим теоретическим интересом и практическое значение, так как позво ляет рационально управлять технологическими процессами их получения

В настоящее время не существует единого взгляда на механизм электро химического образования хлоратов, а также хлорной кислоты и ее солей Теория электрохимического хлоратообразования Ферстера оказалас несостоятельной и была подвергнута пересмотру в ряде работ [1]. Дис куссионными до сих пор являются схемы образования хлорной кислоты Эксли, Наибса, Беннета и Макка [2], а если учесть тот факт, что окисле ние хлора не является единственным процессом, протекающим при этом на платиновом электроде, имея в виду электрохимическую адсорбцию кислорода, выделение молекулярного кислорода и даже озона, то стано вятся понятными возникающие трудности в выборе того или иного ме ханизма.

Усложняющим фактором является также близость потенциалов обра зования некоторых кислородных соединений хлора, что весьма затруд няет разграничение областей превращения одних форм окисления в дру гие. Наконец, дополнительные трудности могут быть вызваны прохожде нием ряда параллельных реакций как на электроде, так и в объеме.

Естественно полагать, что в той области потенциалов, где поведени электрода определяется высшими поверхностными кислородными соеди нениями, последние не остаются индифферентными к процессу окислени хлор-иона. В работах [3—5] показана активная, а порой и определяюща роль поверхностных окислов как в процессах, идущих при выделени кислорода, так и в ряде других реакций анодного окисления ионов молекул. В свете этих представлений становится очевидным, что боле глубокое понимание механизма процесса окисления хлор-иона возможн лишь при учете наряду с общими кинетическими закономерностями данных, относящихся к состоянию поверхности анодно-поляризованног платинового электрода.

В настоящем исследовании сделана попытка использовать для изуче ния анодного окисления хлор-иона на гладком платиновом электрод электрохимический метод [3], заключающийся в измерении емкости сопротивления в переменном токе различной частоты. Как известн экспериментально определяемая при этом емкость электрода може включать в себя, кроме емкости ионного двойного слоя, емкость, обуслов ленную адсорбированными молекулами и ионами, а в некоторых случая и «псевдоемкость», связанную с концентрационной поляризацией. Со противление же электрода обычно слагается из чисто омического сопроти

[изм]ения раствора, сопротивления, характеризующего скорость проте[к]ающих на электроде реакций, а для окисленных электродов и реально [с]уществующее переходное сопротивление окисного слоя, обладающего, [к]ак правило, полупроводниковым характером. На основании раздельного [и]змерения (методом моста) этих величин, а также определения их зависимости от частоты переменного тока возможно делать заключения о состоянии поверхности электрода и процессах, протекающих на нем при заданном потенциале.

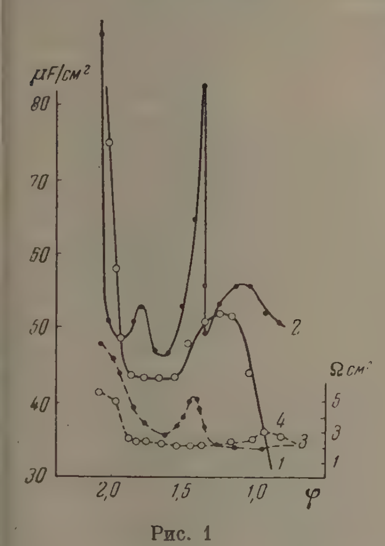


Рис. 1

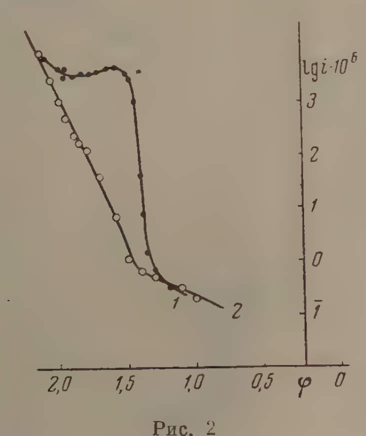


Рис. 2

[Р]ис. 1. Кривые емкости и сопротивления платинового электрода при частоте 500 *гц*. [1] — кривая емкости в растворе 0,8 N $Na_2SO_4+0,2$ N H_2SO_4; *2* — кривая емкости [в] растворе 0,8 N $Na_2SO_4+0,2$ N $H_2SO_4+0,1 N HCl$; *3* — кривая сопротивления в растворе 0,8 $N Na_2SO_4+0,2$ N H_2SO_4; *4* — кривая емкости в растворе 0,8 N Na_2SO_4+ $+0,2$ $N H_2SO_4+0,1$ $N HCl$

[Р]ис. 2. **Кривые** lg *i* — φ-потенциал. *1* — в растворе 0,8 N^1 $Na_2SO_4+0,2$ N H_2SO_4; *2* — в растворе 0,8 N $Na_2SO_4+0,2$ N $H_2SO_4+0,1$ N HCl

Принцип измерения, прибор и схема установки не отличались от описанных в вы[ш]еупомянутой работе [3]. Испытуемый электрод представлял собой платиновую про[в]олоку диаметром 0,94 *мм* с работающей поверхностью, равной 0,86 *см*².

Перед каждым измерением платина обрабатывалась следующим образом: трави[ла]сь в кипящей царской водке, промывалась дважды перегнанной горячей водой, [п]осле чего или непосредственно катодно восстанавливалась при потенциале — 0,1 V, [ил]и же перед погружением в раствор электрод прокаливался в кварцевой трубке на [во]здухе при 900° и затем уже подвергался катодной поляризации. Все измерения про[во]дены в атмосфере азота. Употреблявшиеся кислоты были дважды перегнаны, а соли, [сл]ужившие в качестве фона, перекристаллизованы и прокалены. Растворы готовились [в] дважды перегнанной воде.

Исследование заключалось в том, что на платиновом электроде сни[м]ались кривые зависимости емкости и сопротивления от потенциала [пр]и различных частотах переменного тока, а также кривые, выражающие [за]висимость логарифма токов поляризации от потенциала. Измерения про[во]дились сначала в фоновом растворе, а затем в присутствии добавок [C]l′, ClO′, ClO_2' и ClO_3'. В качестве фона использованы, в основном, кис[лы]е растворы сульфата и перхлората натрия.

На рис. 1 (*1*, *3*) приведен ход изменения емкости и сопротивления [в] растворе состава 0,8 N $Na_2SO_4+0,2$ N H_2SO_4, а кривые *2* и *4* получены [п]осле введения иона хлора 0,1 N концентрации. На рис. 2 даны соответ[ст]вующие кривые lg*i* — φ. Потенциалы во всех опытах измерялись по [от]ношению к нормальному водородному электроду.

Результаты измерений в фоновом растворе, воспроизводящие картин анодного окисления платинового электрода, достаточно хорошо согла суются с известными данными [3], по которым возрастающая ветвь кри вой емкости при значениях потенциала, меньших, чем потенциал во душно-окисленной платины (+0,90 V), связана с дальнейшим окисл нием поверхности до высшего кислородного соединения. При этом така интерпретация формы кривой дифференциальной емкости платиново электрода подтверждается другими неза висимыми исследованиями [6, 7]. Появл ние хлор-иона в подкисленном раство сульфата приводит к нарушению обычн го хода кривой. При этом отчетливо в ступают особенности, свойственные теч нию процесса окисления хлора. Так, е ли добавить соляную кислоту при поте циале +1,00 V, то, как видно из рис. 2, помимо высшего окисла платины, в раженного пологим максимумом вбли +1,2 ÷ 1,3 V, обнаруживается при п тенциалах + 1,4 ÷ 1,5 V весьма остр максимум емкости, сопровождающий максимумом омической составляющей ростом постоянного тока на 2—3 поряд (рис. 2, *2*). Не вызывает сомнений, что т кое изменение параметров системы вбли окислительно-восстановительного поте циала реакции $2Cl' \rightleftharpoons Cl_2 + 2e$ (+1,36 связано с процессом молекулярного в деления хлора. Не вникая в детали во никновения на кривых различных вид максимумов емкости и сопротивления, в же отметим, что в рассматриваемом сл чае их не следует принимать за больш величины емкости и сопротивления границе электрод/раствор. Будет правил нее связать их с появлением нового пр цесса и с концентрационной поляризац ей в растворе.

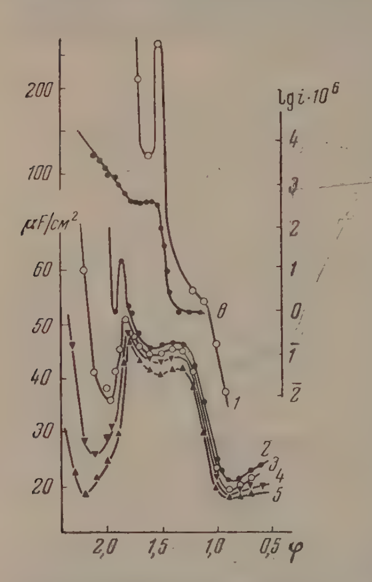


Рис. 3. Кривые зависимости емкости от потенциала в растворе 0,8 N Na_2SO_4+0,2 + N H_2SO_4+0,01 N HCl при различных частотах. Кривая *1* — при 10 *гц*; *2* — при 200 *гц*; *3* — при 500 *гц*, *4* — при 1000 *гц*; *5* — при 2000 *гц*; *6* — зависимости $\lg i$ — φ (потенциал)

Возвращаясь к анализу хода кривых при высоких значениях анодно потенциала, следует остановиться на фиксируемом в присутствии хло иона при потенциале +1,7 ÷ 1,9 V небольшом максимуме емкости, к торый, повидимому, отражает процесс дальнейшего более глубоко окисления; наконец, восходящая ветвь кривой при значениях поте циала, меньших +2,0 V, характеризует уже процесс молекулярно выделения кислорода. Причем из сопоставления расположения эт ветвей по потенциалу на кривых *1* и *2* (рис. 1) следует, что введени хлор-иона в раствор увеличивает кислородное перенапряжение прибл зительно на 0,100—0,150 V.

Известный интерес представляло осуществление подобных измерени в более разбавленных растворах соляной кислоты. На рис. 3 приведе кривые для хлор-иона 0,01 N концентрации. Здесь обращает на се внимание некоторая замедленность в возрастании емкости с потенциал вблизи +1,4 ÷ 1,5 V для частот переменного тока в 200 *гц* и выше. По ан логии с измерениями в более концентрированных растворах можно д мать, что таким процессом должен быть процесс выделения молекуля ного хлора. Отсутствие же на кривых характерного максимума в указа ных выше частотах, как было предположено, связано с замедленность диффузии хлор-иона к электроду при заданной (0,01 N) концентрации е

растворе. В результате этого суммарная скорость процесса была меньше скорости изменения частоты поляризующего переменного тока. Действительно, снижение частоты до 10 *гц* позволило обнаружить резкие изменения емкости, обязанные процессу выделения молекулярного хлора (кривая *1*). Что касается поведения платинового электрода в разбавленных растворах соляной кислоты при высоких значениях анодного потенциала, то рассмотрение соответствующего участка кривой показывает, что

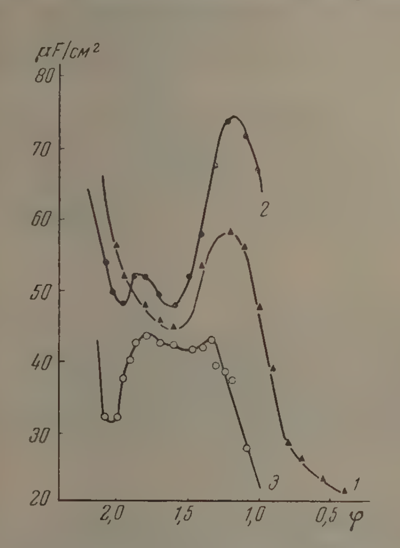


Рис. 4. Емкость электрода при частоте 1000 *гц* в различных растворах. *1*—0,8 *N* Na_2SO_4+0,2 *N* H_2SO_4; *2*—0,8 *N* Na_2SO_4+0,2 *N* H_2SO_4+0,050 *моль/л* $NaClO_3$; *3* — 0,8 *N* H_2SO_4+ + 0,2 *N* H_2SO_4+0,005 *моль / л* $NaClO_3$+0,1 *N* HCl

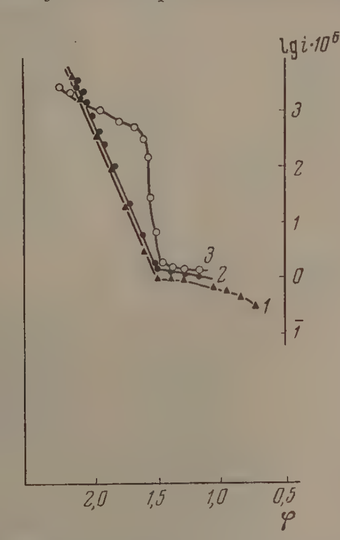


Рис. 5. Кривые lg *i* — φ-потенциал для растворов: *1* — 0,8 *N* Na_2SO_4+ +0,2 *N* H_2SO_4; *2*—0,8 *N* Na_2SO_4+ +0,2 *N* H_2SO_4 + 0,005 *моль/л* $NaClO_3$; *3* — 0,8 *N* Na_2SO_4+0,2 *N* H_2SO_4+0,005 *моль/л* $NaClO_3$+0,1 *N* HCl

оно, так же как и в более концентрированных растворах, характеризуется максимумом при +1,70÷1,90 V. Для выяснения природы максимума снимались последовательно кривые (рис. 4) сначала в растворе фона (кривая *1*), затем в том же фоне, но с анионом ClO_3' (кривая *2*), и далее в растворе, содержащем, помимо ClO_3', ион хлора 0,01 *N* (кривая *3*).

Кривые *1*, *2*, *3* (рис. 5) отвечают зависимости логарифма плотности тока от потенциала для соответствующих растворов. На основании этих измерений становится возможным определение области собственного превращения ClO_3' в ClO_4'. Судя по расположению максимума емкости, при индивидуальном окислении ClO_3' (рис. 4) эта область должна быть отнесена к потенциалам +1,7÷1,9 V. Характерным является установленная независимость величины поляризующего постоянного тока от концентрации ClO_3' (рис. 6, кривые *1* и *2*). Это и понятно, так как ток, потребляемый на анодное окисление ClO_3', незначителен по сравнению с количеством тока, затрачиваемым при этих потенциалах на выделение молекулярного кислорода.

Определение потенциалов окисления ClO_3' позволяет уже с бо́льшим основанием решать вопрос о некоторых стадиях окисления иона хлора. Так становится очевидным, что вторая ступень окисления, отмечаемая по максимуму на кривых емкости при + 1,7÷1,9 V, соответствует области перехода ClO_3 в ClO_4. Однако остается невыясненной причина отсутствия в проведенных измерениях каких-либо указаний на промежуточное обра-

зование самого иона ClO_3'—стадии, являющейся согласно результатам баланса процесса электролиза соляной кислоты совершенно обязательной при получении хлорной кислоты [8]. Данные полярографических исследований [9] указывают на близость потенциалов образования хлорноватой кислоты +1,65 V к потенциалу превращения ее в хлорную кислоту +1,65÷1,72 V. Поэтому вполне возможно, что в измерениях емкости электрода, позволяющих определять не потенциал, а область потенциалов прохождения реакции, оба процесса совмещаются в интервале +1,7÷1,9V.

Несмотря на факт совпадения второй ступени окисления Cl′ с областью превращения ClO_3' в ClO_4', в этих реакциях можно заметить и существенное различие. Это различие заключается в том, что процесс окисления

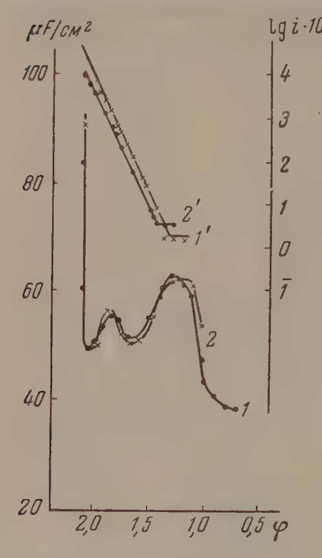


Рис. 6. Кривые емкости и lg i—φ-потенциал платинового электрода при частоте 1000 *гц* в различных растворах. *1* — кривая емкости в растворе 0,8 N Na_2SO_4+0,2 N H_2SO_4+0,005 *моль/л* $NaClO_3$. *1′* — lg i — φ (потенциал) в том же растворе; *2′* — кривая емкости в растворе 0,8 N Na_2SO_4+0,2 N H_2SO_4+ +0,05 *моль/л* $NaClO_3$; *2′*—lg i — φ (потенциал) в том же растворе

в присутствии Cl′ (рис. 3, кривые *3*—*5*) сопровождается значительным снижением емкости при потенциалах, меньших +1,90 V, от величин в 40—50 μF/*см*², характеризующих присутствие на поверхности электрода высших окислов платины, до 20 μF/*см*², отвечающих низшей степени окисления. Такой перепад емкости от максимальных величин до минимальных более резко выражен в случае применения свежеполяризованной поверхности электрода. Влияние состояния окисного слоя на скорость рассматриваемого процесса окисления представляется вполне вероятным, особенно, если принять во внимание исследованную другими авторами [10,11] зависимость поведения окисных слоев от времени их существования.

Небезинтересна была попытка установления взаимосвязи между степенью окисленности платинового электрода и процессом окисления хлор-иона на нем. С этой целью осуществлены измерения, в которых хлор-ион 0,1 N концентрации добавлялся в подкисленный раствор сульфата натрия при различном состоянии анодно-поляризованной поверхности платины. При этом на кривых наиболее полно отражались различные стадии окисления в случае появления в растворе хлор-иона после первичного окисления электрода, т. е. вблизи +1,00 V (рис. 1,2). Если же ион хлора вводился в раствор до посадки кислорода на поверхности платины, например при потенциале, равном +0,5 V, то обнаруживалось тормозящее действие адсорбированного хлора на окислении платины (рис. 7, *2*), которое проявлялось в смещении восходящей ветви кривой емкости на 150—200 mV к анодным потенциалам и непосредственном переходе ее в область выделения молекулярного хлора. С другой стороны и процесс выделения молекулярного хлора становился при этом менее резко выраженным. Отмеченное здесь явление торможения процесса окисления платины адсорбированным хлором находится в полном согласии с известными литературными данными [12].

Учитывая, что в описанных выше опытах исследованные области превращений расположены при высоких значениях анодного потенциала

также принимая во внимание низкую кислотность раствора и незначительность концентрации соляной кислоты (преимущественно 0,01 N), можно полагать, что наблюдаемые эффекты окисления Cl′ не искажались явлениями возможного растворения платины [12].

Результаты измерений в переменном токе окисления Cl′ в кислой среде позволяют, таким образом, различать, по крайней мере, две стадии

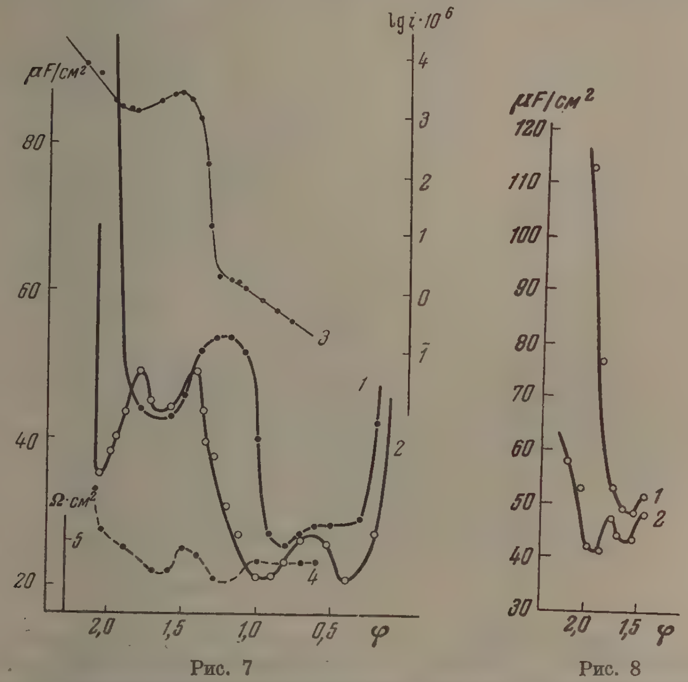


Рис. 7 Рис. 8

Рис. 7. Кривые емкости и сопротивление электрода при частоте 500 *гц*. *1* — кривая емкости электрода в растворе 0,8 N Na_2SO_4+0,2 N H_2SO_4; *2* — кривые емкости электрода в растворе 0,8 N Na_2SO_4+0,2 N H_2SO_4+ +0,1 N HCl (соляная кислота добавлена при 0,5 V); *3* — lg i — φ (потенциал) в том же растворе; *4* — кривая сопротивления электрода в том же растворе

Рис. 8. Емкость электрода в растворе 0,8 N Na_2SO_4+0,2 N H_2SO_4 + + 0,003 *моль/л* HClO. Кривая *1* — при 200 *гц*; *2* — при 1000 *гц*

того процесса — окисление, до молекулярного хлора и параллельно, при +1,7÷1,9 V, более глубокое окисление, повидимому, до ClO_4'. Никаких других промежуточных превращений низших кислородсодержащих соединений хлора в высшие не было обнаружено. Возникает законный вопрос — свидетельствует ли это о действительном отсутствии их в суммарном процессе окисления или оно вызвано лишь невозможностью определения в принятом методе исследования. Поэтому были осуществлены измерения реакций индивидуального окисления различных ионов. Как уже отмечалось выше, хорошо воспроизводимая область собственного превращения ClO_3' в ClO_4' заключается в интервале потенциалов +1,7÷1,9 V, который расположен при значительно большем анодном потенциале, чем равновесный окислительно-восстановительный потенциал этой системы (1,19 V) [13]. Попытка проследить за стадийностью окисления гипохлоритного иона оказалась сопряженной с большими трудностями, связанными, в основном, с сильной окислительной способностью иона ClO′, под воздействием которого происходит мгновенное

смещение потенциала электрода к значениям, равным +1,5 V. В резул[ь]тате удается установить лишь конечный переход образовавшегося ClO_3' в ClO_4' (рис. 8, кривая 2).

Что же касается окисления ClO_2', то изменение всех параметров системы, наблюдающиеся при потенциале, равном +1,1÷1,2 V (рис. 9) дает основание полагать, что оно совпадает с равновесными потенциалами процессов перехода ClO_2' в ион ClO_3' и ClO_2' в двуокись хлора [13]. Причем, судя по окрашенности раствора и специфическому запаху в кислой среде, преимущественным процессом является образование двуокиси хлора, хотя в некоторых опытах наблюдалось дальнейшее превращение образовавшегося ClO_3' в ClO_4'.

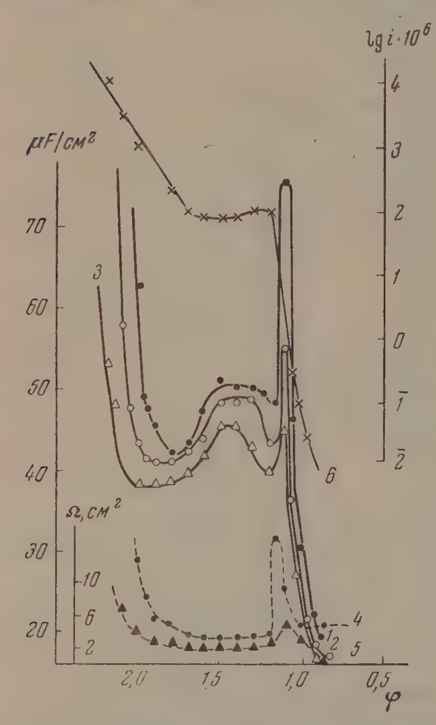


Рис. 9. Кривые емкости и сопротивления электрода в растворе 0,8 N Na_2SO_4+ +0,2 N H_2SO_4+0,003 *моль/л* $NaClO_2$. 1 — емкость при 200 *гц*; 2 — то же при 500 *гц*; 3 — то же при 1000 *гц*; 4 — сопротивление при 500 *гц*; 5 — то же при 1000 *гц*; 6 — lg *i* — φ (потенциал)

Таким образом этими измерениями показана принципиальная возможность обнаружения и данным методом некоторых ступеней окисления кислородсодержащих соединений хлора.

При обсуждении всех экспериментальных данных основным представляется вопрос о путях окисления хлор-иона и кислородных соединений хлора низших степеней окисленности в высшие и вероятных механизмах подобных многоступенчатых превращений. В первую очередь следует остановиться на выявлении источника кислорода, потребляющегося в указанных реакциях. Дискуссионными здесь, повидимому, могут являться две точки зрения. Механизм, предлагаемый рядом авторов, по которому разрядившийся ион реагирует далее с водой, образуя ClO_3', не кажется достаточно очевидным. Энергетически значительно более выгодным представляется путь, в котором учитывается возможность вторичного взаимодействия разрядившегося иона с активным кислородом высших поверхностных окислов, образующихся в результате разряда иона гидроксила:

$$PtO - 2e + H_2O \rightarrow PtO^+(O) + 2H^+.$$

Тогда наиболее вероятный путь превращения Cl' в ClO_4', проходящий, как правило, через промежуточное образование ClO_3', может быть представлен в следующем виде:

$$Pt^+(O)_n + Cl' \rightarrow ClO_3' + PtO^+(O)_{n-3}.$$

Ион ClO_3', в свою очередь, разряжаясь на электроде в интервале потенциалов +1,7÷1,9 V до радикала ClO_3, окисляется затем электрохимически поверхностным кислородом до ClO_4' по схеме

$$PtO^+(O)_n + ClO_3' \rightarrow ClO_4' + PtO^+(O)_{n-1}.$$

е исключено, что частично идет и непосредственное окисление Cl′ в ClO₄′ по аналогичной схеме

$$PtO^{+}(O)_n + Cl' \rightarrow ClO_4' + PtO^{+}(O)_{n-4}. \qquad (4)$$

Принятие механизма, выраженного этими схемами, представляет, в частности, некоторую возможность объяснения экспериментального факта резкого снижения емкости при потенциале более положительном, чем +1,90 в присутствии хлор-иона, что может быть интерпретировано как изменение состояния поверхности электрода вследствие потребления кислорода в области потенциалов превращения Cl′ в ион ClO_3' или ClO_4'. Кроме того, схема (2) находится в соответствии с результатами полярографических исследований [9], а также результатами подсчетов баланса процесса электролиза разбавленных растворов соляной кислоты, проведенных рядом авторов, показавших, что хлорная кислота образуется только по достижении максимума накопления хлорноватой кислоты за счет ее электролиза [8]. Продуктами электролиза при этом являются хлор, кислород, хлорноватая и хлорная кислоты. Особой задачей обсуждения является выделение основной стадии в суммарном процессе окисления, т. е. выяснение, лимитирует ли процесс в целом разряд Cl′ или ClO_3' или же наиболее медленной стадией является вторичная реакция разрядившегося иона с кислородом высших окисных соединений платины. Но самостоятельные измерения в переменном токе не позволяют подойти к выявлению определяющей ступени окисления. Этот вопрос подвергается наиболее детальному рассмотрению в связи с обсуждением кинетических данных первой части настоящего исследования.

Выражаем благодарность проф. В. И. Веселовскому за постановку работы и помощь при обсуждении полученных результатов.

ВЫВОДЫ

1. На основании исследования изменения состояния поверхности анодно-поляризованного платинового электрода методом переменного тока получены данные по окислению хлор-иона в кислых растворах. Установлены две стадии окисления: а) окисление хлор-иона до молекулярного хлора в крепких и разбавленных растворах (до концентраций 0,01 *N*); б) более глубокое окисление до ClO_4'.

2. Предложен механизм непосредственного окисления хлор-иона в ClO_3' или ClO_4' с потреблением активного кислорода поверхностных соединений платины.

3. Определена область собственного превращения ClO_3' в ClO_4' и рассмотрен вероятный механизм этой реакции окисления.

4. Показано, что окисление ClO_2' в ион ClO_3' или молекулярную двуокись хлора протекает при равновесных окислительно-восстановительных значениях потенциала.

Поступила
11.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Lewy, Chim. et Ind., 40, 31, 1066, 1938; Т. С. Филиппов, Бюллетень Всесоюзного хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1938, стр. 56—58.
2. Т. С. Филиппов и Р. Д. Чаусовская, Труды Военно-хоз. академии им. В. М. Молотова, 4, 37, 1940; 4, 117, 1941; W. Oechsli, Zs. Elektrochem., 9, 807, 1903; Knibbs a. Palfriman, Trans. Farad. Soc., 16, 11, 402, 1921; C. Bennet a. L. Mack, Trans. Farad. Soc., 29, 323, 1916; Küchiro Sugino a. Shigeru Aoyagi, Bull. Chem. Soc., Japan, 26, 185, 1953.
3. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1195, 1953.
4. К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1163, 1953.

5. Л. М. Елина, Т. И. Борисова и Ц. И. Залкинд, Журн. физ. химии, 28, 785, 1954.
6. В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 366, 1950.
7. E. Wakked a. H. Emare, Journ. Chem. Soc., 461, 1952.
8. Е. Г. Ильин и Д. И. Семченко, Труды Новочеркасского политехнич. ин-та, 19, 95, 1948.
9. Е. Я. Яковлева, К. И. Розенталь, Т. С. Филиппов, Журн. физ. химии, 30, 937, 1956.
10. А. Д. Обручева, Журн. физ. химии, 26, 1448, 1952.
11. Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 25, 565, 1951.
12. Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 357, 1940; 18, 131, 1944.
13. В. Латимер, Окислительные состояния элементов в водных растворах, ИИЛ, М., 1954.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ

III. ИНИЦИИРОВАНИЕ КРЕКИНГА БУТАНА ДОБАВКАМИ АЗОМЕТАНА

А. Д. Степухович и Е. Е. Никитин

Настоящая работа является продолжением работ [1,2] по изучению инициирования предельных углеводородов и посвящена экспериментальному изучению влияния азометана на крекинг бутана.

Вскоре после того как при высокой температуре были обнаружены методом металлических зеркал свободные CH_3-радикалы в зоне распада бутана [3], появились первые работы, в которых авторы стремились доказать возможность инициирования распада бутана при температурах, более низких, чем температуры крекинга. В работе [4] изучался распад бутана при 525°С под воздействием $Hg(CH_3)_2$, и было найдено, что добавка % $Hg(CH_3)_2$ вызывает распад бутана на 20%. В работах [5,6] изучался распад бутана под воздействием распадающейся окиси этилена. При этом в последней из них было найдено, что в результате распада окиси этилена при 425°С начинается цепная реакция крекинга бутана, и длина цепи приблизительно равна 12 звеньям.

В работе [7] сообщалось, что удавалось вызвать цепной распад бутана радикалами, получавшимися в результате разложения азометана, однако никаких количественных данных не было приведено. Цитируемые работы носят скорее ориентировочный характер и позволяют сделать лишь качественное заключение о том, что инициирование происходит. Вопрос о кинетических закономерностях инициирования бутана, а также и других углеводородов в этих работах остается открытым.

В более обстоятельной работе М. Б. Неймана и сотрудников [8], в которой изучалось инициирующее действие диэтилперекиси на распад бутана, был найден отрицательный результат, что, повидимому, обусловлено взрывным характером распада перекиси в условиях опытов. В подобных условиях C_2H_5-радикалы, поставляемые слишком быстрым распадом перекиси в больших концентрациях, шли не на развитие цепной реакции распада, но рекомбинировались между собой [2].

Опыты по инициированию бутана добавками азометана проводились статическим методом, в вакуумной установке, описание которой дано в предыдущей работе [9]. Отметим только, что распад регистрировался по изменению давления в реакторе, измеряемого при помощи мембранного манометра, в колоколе которого находилась исследуемая смесь при начальном давлении; U-образный и манометр Мак-Леода использовались для грубой и тонкой дозировки веществ в специальном смесителе. Обращалось специальное внимание на то, чтобы «вредное» пространство при опытах не превышало нескольких процентов (<5) от объема реактора. Температура в реакторе измерялась компенсационным методом при помощи хромель-алюмелевой термопары, вводимой в цепь с пирометрическим потенциометром. Точность измерения температуры составляла 2° и колебания температуры составляли ±0,5° С.

Перед каждым опытом установка откачивалась до 10^{-5} *мм*.

Бутан синтезировался по Гриньяру с применением абсолютного эфира в качестве катализатора. После образования магнийорганического комплекса эфир удалялся остаток разлагался водой. Бутан собирался в газометр и перед запуском в установку очищался пропусканием через бромную воду, щелочь, дестиллированную воду и сушащие ловушки с хлористым кальцием. От примеси воздуха бутан очищался путем вымораживания и последующей откачки.

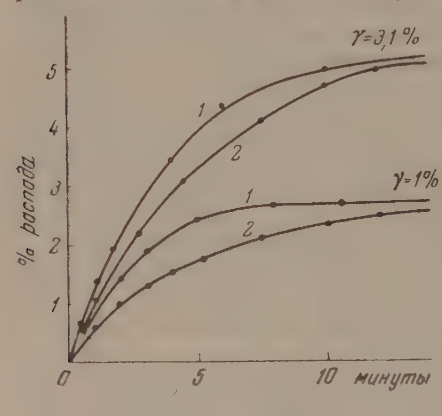
Азометан получался из предварительно получаемого диметил-гидразиндигидрохлорида приливанием его водного раствора в нейтральный раствор хромата калия и

очищался от паров воды многократным пропусканием через колонку, наполненну $CaCl_2$. Перед каждым опытом в смесителе, выполнявшем роль предреактора, приго товлялась смесь углеводорода и добавки, состав которой был известен с точностью до 0,02% добавки.

Измерения давления смеси, пропускаемой в реактор, производились через 15– 30 сек. в начале и через 1—2 мин. в конце опыта, длившегося 10—14 мин. Точност отсчета прироста давлений составляла 0,02—0,03 *мм* рт. ст. (при $p_0 = 20$ *мм* процен распада углеводорода измерялся с точностью 0,01).

Опыты по инициированию бутана добавками азометана проводилис при 355°С и давлении бутана p_0, равном 20 и 70 *мм*. Результаты опы тов даны в таблице и на рисунке.

Как видно, имеет место инициирование, которое растет с увеличение процента азометана в смеси. С другой стороны, при данном проценте до бавки эффект инициирования во растает с увеличением начальног давления углеводорода, но пр дельный процент распада остаетс почти одним и тем же, и кривы инициированного распада, кру поднимаясь вначале, доволь быстро приближаются к предел ному значению. Опытные кинет ческие кривые распада хоро апроксимируются при помо следующих уравнений:



$$p_0 = 20 \text{ мм}, \ \gamma = 1\,\%: \ x = 2{,}6\,(1 - e^{-0{,}0033t}), \quad (($$

$$p_0 = 70 \text{ мм}, \ \gamma = 3{,}1\,\%, \ x = 5{,}25\,(1 - e^{-0{,}0033t}). \quad ($$

Обращает на себя внимание тот факт, что коэффициент при t в показ теле остается постоянным при различных процентах добавки.

Опираясь на механизм инициирования углеводородов, предложенны А. Д. Степуховичем [2], можно принять следующую схему для объяснен

Влияние добавок азометана на крекинг бутана (355 °С)

$p_{C_4H_{10}}$ мм	$p_{азометана}$ мм	% азометана	Процент распада бутана								
			1 мин.	2 мин.	3 мин.	4 мин.	6 мин.	8 мин.	10 мин.	12 мин.	14 ми
20,0	0,2	1,0	0,6	1,0	1,25	1,45	1,75	2,0	2,15	2,30	2,4
70,0	0,7	1,0	1,0	1 5	1,75	2,05	2,3	2,55	2,55	2,6	2,
20,0	0,062	3,1	0,9	1,75	2,3	2,75	3,6	4,1	4,5	4,75	5,
70,0	0,217	3,1	1,2	2,2	2,8	3,3	4,2	4,5	4,75	4,95	5,

полученных результатов, в которой учитывается тот опытный факт, ч кривые инициированного распада бутана зависят от относительного кол чества азометана, но не от абсолютной концентрации.

$$A \rightarrow 2Y + N_2 \qquad k_1 \ (I)$$

$$Y + M \rightarrow YH + Y_1 \qquad k_2 \ (II)$$

$$Y_1 \rightarrow M_{непр} + Y \qquad k_3 \ (III)$$

$$Y + M \rightarrow YH + Y_2 \qquad k_4 \text{ (IV)}$$

$$Y + A \rightarrow YH + Y_3 \qquad k_5 \text{ (V)}$$

$$Y + \text{стенка} \rightarrow \text{адсорбат} \qquad k_6 \text{ (VI)}$$

$$Y + Y \rightarrow (Y)_2 \qquad k_7 \text{ (VII)}$$

В этой схеме A, M, Y и Y_2 — молекулы азометана и бутана, Y — CH_3 радикал и Y_2 неактивный радикал. Реакцией (I) начинается цепь и в ней участвуют два CH_3-радикала (быстро друг за другом) по уравнению

$$CH_3N = NCH_3 \rightarrow 2CH_3 + N_2$$

Реакции (II) и (III) обуславливают цепной цикл, при этом образуется вторичный бутил-радикал, распадающийся с регенерацией CH_3-радикала

$$\dot{C}H_3 + C_4H_{10} \rightleftarrows CH_4 + CH_3\dot{C}HCH_2CH_3,$$

$$CH_3\dot{C}HCH_2CH_3 \rightleftarrows \dot{C}H_3 + C_3H_6.$$

Известно, что энергия C—H связи углерода вторичного замещения меньше, чем энергия C—H для углерода первичного замещения, и поэтому атака молекулы бутана CH_3-радикалами преимущественно должна направляться по месту вторичных C—H связей. Однако стерический фактор взаимодействия $\dot{C}H_3$ с C—H вторичными ниже, чем таковой для $\dot{C}H_3$ с C—H первичными. Кроме того, в первом случае имеются всего четыре водородных атома, во втором же — шесть. В результате константы скорости реакции отрыва вторичного и первичного H-атомов CH_3-радикалами оказываются довольно близкими, и поэтому при развитии цепи следует учитывать также и реакцию

$$\dot{C}H_3 + CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_2CH_2CH_2CH_3.$$

Образующийся радикал распадается с образованием этилена и этил-радикала. Этил-радикал может, в свою очередь, развивать цепь путем распада, но уже через H-атомы

$$C_2H_5 \rightleftarrows C_2H_4 + H.$$

Однако при температурах крекинга и тем более при низких температурах инициирования равновесие этой реакции сильно смещено влево [2,10], концентрация H-атомов очень низкая, и естественно предположить, что вклад их в развитие цепи относительно мал.

Вместе с тем C_2H_5-радикал, будучи устойчивым, сам может развивать цепь, и в результате реакций его с бутаном вновь получались бы радикалы $CH_3\dot{C}HCH_2CH_3$ и $\dot{C}H_2CH_2CH_2CH_3$, которые, распадаясь, дают CH_3- или C_2H_5-радикалы. Таким образом C_2H_5-радикалы могут или развивать цепь, вступая в реакции, в результате которых регенерируется CH_3-радикал, или связываться реакцией, равновесие которой сильно смещено влево. Вероятность развития цепи будет зависеть от констант скоростей реакций с участием C_2H_5-радикала, которые, в частности, могут быть более низкими, чем константы скорости для метил-радикалов. Если через β обозначить вероятность обрыва цепи в реакции (IV), то скорость исчезновения радикалов Y в реакции с бутаном равна $\beta k\, k_4(M)(Y)$. Если C_2H_5-радикалы не развивают цепи, то $\beta = 1$.

Для скорости изменения концентрации бутана, CH_3-радикалов и азометана, на основании записанной схемы, имеем систему уравнений:

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_2(M)(Y) + k_4(Y)(M) = [k_2 + k_4](M)(Y); \qquad (3)$$

$$\frac{d(\mathrm{Y})}{dt} = k_1(\mathrm{A}) - \beta k_4(\mathrm{M})(\mathrm{Y}) - k_5(\mathrm{A})(\mathrm{Y}) - k_6(\mathrm{Y}); \qquad (4)$$

$$-\frac{d(\mathrm{A})}{dt} = k_1(\mathrm{A}) + k_5(\mathrm{A})(\mathrm{Y}). \qquad (5)$$

При составлении уравнений (3)—(5) мы пренебрегли квадратичным обрывом цепей и торможением продуктами распада, что верно лишь при небольших глубинах распада.

Из уравнения (4), пользуясь приближением Боденштейна, для (Y) получаем

$$(\mathrm{Y}) = \frac{k_1(\mathrm{A})}{\beta k_4(\mathrm{M}) + k_5(\mathrm{A}) + k_6}. \qquad (6)$$

Заметим, что ввиду малой глубины распада изменение βk_4 (M) должно быть малым по сравнению с суммой, стоящей в знаменателе, и можно считать $(\mathrm{M}) = (\mathrm{M})_0$. Подставляя (6) в (5), получаем уравнение

$$-\frac{d(\mathrm{A})}{dt} = k_1(\mathrm{A})\left\{1 + \frac{k_5(\mathrm{A})}{\beta k_4(\mathrm{M})_0 + k_5(\mathrm{A}) + k_6}\right\}. \qquad (7)$$

После интегрирования (7) получаем

$$\left[\frac{(\mathrm{A})}{(\mathrm{A}_0)}\right]^2 \frac{\beta k_1(\mathrm{M}_0) + k_5(\mathrm{A}_0) + k_6}{\beta k_4(\mathrm{M}_0) + k_5(\mathrm{A}) + k_6} = e^{-2k_1 t}. \qquad (8)$$

Принимаем, что константы k_4 и k_5 приблизительно одинаковы, β близко к единице, а $(\mathrm{A}_0)/(\mathrm{M}_0) = \gamma$ — процент добавки ($\gamma \leqslant 0{,}63$) мало. Тогда $\beta k_4(\mathrm{M}) + k_6 \gg k_5(\mathrm{A}_0)$ и (6) для распада азометана дает монозакон

$$(\mathrm{A}) = (\mathrm{A}_0)\, e^{-k_1 t}. \qquad (9)$$

В том же приближении следует, что в результате распада азометана не происходит увеличения числа молей, так как при распаде молекулы азометана появляются два быстро исчезающих метил-радикала и одна молекула азота. Подстановка (6) и (9) в (3) приводит к уравнению для распада бутана:

$$-\frac{d(\mathrm{M})}{(\mathrm{M})} = \frac{k_1[k_2 + k_1](\mathrm{A}_0)\, e^{-k_1 t}}{\beta k_4(\mathrm{M}_0) + k_5(\mathrm{A}_0)e^{-k_1 t} + k_6}\, dt,$$

которое после интегрирования дает

$$\frac{(\mathrm{M})}{(\mathrm{M}_0)} = \left[\frac{\beta k_4(\mathrm{M}_0) + k_5(\mathrm{A}_0)e^{-k_1 t} + k_6}{\beta k_4(\mathrm{M}_0) + k_5(\mathrm{A}_0) + k_6}\right]^{\frac{k_2+k_1}{k_5}} \qquad (10)$$

или

$$(1 - x)^{k_5/k_2 + k_4} = 1 - \frac{k_5(\mathrm{A}_0)}{\beta k_4(\mathrm{M}) + k_5(\mathrm{A}_0) + k_6}(1 - e^{-k_1 t}). \qquad (11)$$

Принимая во внимание малость x и разлагая в ряд левую часть (11), получаем

$$x = \frac{[k_2 + k_4](\mathrm{A}_0)}{\beta k_4(\mathrm{M}) + k_5(\mathrm{A}) + k_6}(1 - e^{-k_1 t}). \qquad (12)$$

Уравнение (12) показывает, что кинетические кривые инициированного распада тождественны с кривыми монораспада с соответствующими константами.

Вводя в (12) начальное давление p_0 и процент добавки γ, получим для x выражение:

$$x = \frac{(k_2 + k_1)\gamma}{\beta k_4 + k_5\gamma + (k_6/p_0)}(1 - e^{-k_1 t}). \qquad (13)$$

Из формулы (13) вытекает прямая пропорциональность x проценту добавки γ при малых добавках и насыщение — при больших, как это было найдено ранее [2].

При увеличении начального давления p_0 роль стенки уменьшается, а процент распада слегка увеличивается. Поскольку k_1 представляет константу скорости мономолекулярной реакции, то можно ожидать, что она зависит от давления, как это следует из работ [11, 12].

Таким образом формула (13) качественно объясняет все особенности инициированного крекинга бутана, полученные в наших опытах. Обратимся к количественной проверке формулы (13).

Из формулы (13) вытекает, что кривые инициированного распада являются кривыми монораспада, а константа k_1 есть константа скорости реакции разрыва молекулы азометана по C—N связи и не должна зависеть от γ. Уравнения (1) и (2), выражающие опытные кривые, являются конкретным выражением формулы (13). Действительно, сравним с этой целью величину k_1, вычисленную теоретическим путем, с коэффициентом 0,0033, входящим в показатель выражений (1) и (2). Энергия активации разрыва C—N связи равна 46 *ккал/моль* [13]. Значение k_1 можно вычислить из известного выражения для мономолекулярных реакций [14]:

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-E/RT}.$$

При 628°K для k_1 получается величина, равная 0,0015 сек.$^{-1}$, что достаточно хорошо согласуется с экспериментально найденным значением. Переход к более высоким давлениям должен сопровождаться увеличением k_1, которое объясняется, если допустить зависимость k_1 от давления в согласии с литературными данными [12]. Теоретическое выражение (13) для процента распада показывает, что при $k_6/P_0 \ll \beta k_4$, когда обрыв цепи в объеме превалирует над обрывом на стенках, процент распада зависит лишь от относительного количества азометана, только от процента добавки, что подтверждается сближением кривых распада при одинаковом проценте добавки и разных начальных давлениях.

Если же обрывом на стенке нельзя пренебречь по сравнению с обрывом в объеме, то увеличение p_0 должно слегка увеличивать процент распада, что и наблюдалось в опытах. Однако такое совпадение может быть и случайным ввиду относительно больших ошибок при малых процентах распада.

Выражаем благодарность лаборантке Н. В. Портновой, проведшей синтез азометана.

ВЫВОДЫ

1. Изучено инициирующее действие азометана (1—3%) на крекинг бутана при 355°C и начальных давлениях углеводорода 20 и 70 *мм* рт. ст. Показано, что добавки азометана инициируют крекинг бутана.

2. Предложена кинетическая схема инициированного распада и дано количественное объяснение данных по кинетике инициирования бутана азометаном на основании механизма инициирования, развиваемого в работе [2].

3. Показана правильность теории инициирования, развиваемой в работе [2].

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
30.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, В. В. Татаринцев, ДАН, 99, 1049, 1954.
2. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 30, 556, 1955.
3. F. O. Rice, W. R. Johnston, B. L. Evering, Journ. Amer. Chem., Soc., 54, 3529, 1932.
4. F. E. Frey, Ind. Eng. Chem., 26, 198, 1934.

5. W. Heckert, E. Mack, Journ. Amer. Chem. Soc., **51**, 2706, 1929.
6. L. Echols, R. Pease, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 1317, 1936.
7. D. V. Sickman, O. K. Rice, Journ. Chem. Phys., 4, 608, 1936.
8. К. Майзус, В. Г. Маркович, М. Б. Нейман, Журн. физ. химии **23**, 10, 1187, 1949.
9. А. Д. Степухович, Е. Г. Каплан, Журн. физ. химии, **30**, 928, 195
10. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, **28**, 2088, 1954.
11. H. Ramsperger, Journ. Amer. Chem. Soc., **49**, 912, 1927.
12. Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газ. реакций, ОНТИ, Л., 1937.
13. M. Page, H. O. Pritchard, A. E. Trotman-Dickenson, Jour Amer. Chem. Soc., **792**, 3879, 1953.
14. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных ск ростей реакций, ИИЛ, Москва, 1948.

О РАВНОВЕСИИ РАСТВОР — ПАР В СИСТЕМЕ БЕНЗОЛ — ЦИКЛОГЕКСАН — ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ

А. В. Сторонкин и А. Г. Морачевский

В предшествующей статье [1] рассматривался в общем виде вопрос о применимости первого закона Коновалова к тройным растворам. В частности, было показано, что при изменении состава тройного раствора по кривым термодинамического упрощения (в случае тройных систем кривыми термодинамического упрощения мы называем линии при изменении состава, по которым химические потенциалы двух компонентов изменяются на равные величины) первый закон Коновалова строго выполняется и что при изменении состава раствора путем добавления одного из компонентов может существовать некоторая область составов, внутри которой первый закон Коновалова перестает быть справедливым. В последнем случае добавление компонента, содержание которого в паре, например, больше, чем в растворе, может привести к понижению общего давления пара и повышению температуры кипения. С целью иллюстрации приведенных положений было выполнено экспериментальное исследование равновесия раствор — пар в тройной системе бензол — циклогексан — изопропиловый спирт, результаты которого излагаются в настоящем сообщении.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реактивы. Бензол марки «ч.д.а. без тиофена» вымораживался и разгонялся на ректификационной колонке эффективностью 120 тарелок. Полученный препарат имел т. пл. = 5,52°С и $n_D^{20} = 1,5011$.

Технический циклогексан троекратно обрабатывался олеумом (путем встряхивания с $^1/_5$ объема, по 30 мин.), промывался водой, раствором NaOH, вновь водой и высушивался над хлористым кальцием; после этого циклогексан вымораживался и разгонялся на ректификационной колонке в 120 тарелок. Препарат имел т. пл. = = 6,48°С и $n_D^{20} = 1,4263$.

Технический изопропиловый спирт высушивался прокаленным поташом и разгонялся на ректификационной колонке в 18 тарелок в присутствии металлического кальция. После этого спирт был подвергнут повторной разгонке. Препарат имел т. кип. = 82,28°С, $d_4^{20} = 0,7852$ и $n_D^{20} = 1,3773$.

Анализ. Для анализа тройных смесей применялась рефрактометрическая методика, подробно описанная в ранее опубликованном сообщении [2]. Ошибка определения не превышала 0,3—0,4 мол.% для любого из компонентов; для выполнения определения было достаточно нескольких десятых миллилитра тройного раствора.

Опыты по определению равновесия раствор — пар. Для исследования равновесия раствор — пар использовался прибор однократного испарения конструкции И. Н. Бушмакина с измененным приемником для отбора пара. Прибор в сочетании с установкой для задания постоянного давления, включающей автоматический регулятор давления, позволяет одновременно определять состав равновесного пара и температуру кипения раствора при любом давлении в интервале от 100 до 760 *мм* рт. ст. Как указывалось, для анализа растворов бензола, циклогексана и спирта было достаточно десятых долей миллилитра смеси. Это обстоятельство позволило отбирать для анализа малое количество конденсата пара (около 0,3—0,4 *мл*). Поскольку для опытов приготовлялись тройные растворы в количестве 100—120 *г*, а конденсата пара отбиралось мало, мы пренебрегали изменением состава раствора в ходе опыта. Такое пренебрежение вносило определенную погрешность в результат каждого опыта, но ее величина не превышала десятых процента даже при наибольшей разнице в составах раствора и пара. Практическое постоянство состава раствора в ходе опыта позволяло получать данные для растворов, точки составов которых могли

быть расположены в треугольнике концентраций строго определенно, что обеспечи вало простое и надежное интерполирование результатов с целью построения диаграм мы равновесия тройной системы. Для каждого раствора температура кипения и со став равновесного пара определялись при четырех значениях заданного давления *

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Опыты проводились с растворами, точки составов которых равномерн расположены в треугольнике концентраций по сечениям, соответствую щим 0,20 и 40 мол.% каждого из компонентов. Результаты опытов пред ставлены в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	Состав раствора в мол. %	*p*, *мм* рт. ст.	*t*°, C	Состав пара в мол. %		
				бензола	циклогексана	изопропил. спирта
1	20,0 бензола 80,0 спирта	781,6 596,6 321,9 166,5	75,86 68,61 53,51 38,77	37,6 39,0 44,4 51,8	— — — —	62,4 61,0 55,6 48,2
2	40,0 бензола 60,0 спирта	781,7 601,6 416,5 258,7	73,35 66,20 56,50 44,95	51,9 53,5 58,0 62,2	— — — —	48,1 46,5 42,0 37,7
3	60,0 бензола 40,0 спирта	781,8 600,8 412,0 254,6	72,72 65,30 55,37 43,40	59,8 61,6 64,3 67,7	— — — —	40,2 38,4 35,7 32,3
4	80,0 бензола 20,0 спирта	782,1 600,5 418,6 243,5	73,56 65,75 55,91 42,38	68,5 70,0 71,5 74,0	— — — —	31,5 30,0 28,5 26,0
5	20,0 циклогексана 80,0 спирта	781,7 565,5 403,5 221,3	73,43 65,02 56,47 42,42	— — — —	42,8 45,2 47.8 53,6	57,2 54,8 52,2 46,4
6	40,0 циклогексана 60,0 спирта	782,1 575,6 405,5 232,5	70,84 62,53 53,59 40,33	— — — —	55,1 57,3 60,1 64,7	44,9 42,7 39,9 35,3
7	60,0 циклогексана 40,0 спирта	782,0 587,0 422,0 261,0	70,27 62,38 53,85 42,15	— — — —	60,5 62,2 64,7 68,0	39,5 37,8 35,3 32,0
8	80,0 циклогексана 20,0 спирта	782,3 604,4 412,0 273,3	71,02 63,64 53,46 43,34	— — — —	65,8 66,7 69,0 72,0	34,2 33,3 31,0 28,0
9	20,0 бензола 20,0 циклогексана 60,0 спирта	777,1 592,2 407,3 248,0	70,96 63,45 53,75 41,63	24,6 26,3 27,9 30,0	30,1 32,3 34,4 36,7	45,3 41,4 37,7 33,3
10	40,0 бензола 20,0 циклогексана 40,0 спирта	775,6 576,1 393,9 203,5	70,47 62,12 52,17 36,13	38,6 40,0 41,8 44,1	24,2 25,0 26,2 27,9	37,2 35,0 32,0 28,0

* Аналогичная методика (определение составов пара для раствора заданног состава при различных температурах) была предложена Райтом [3] для двойны систем и названа автором «метод наиболее полного изучения бинарных жидких смесей»

Таблица 1 (*продолжение*)

№ по пор.	Состав раствора в мол. %	p, мм рт. ст.	t° C	Состав пара в мол. % бензола	циклогексана	изопропилового спирта
11	20,0 бензола	772,0	69,67	20,1	43,0	36,9
	40,0 циклогексана	562,0	60,75	21,0	44,0	35,0
	40,0 спирта	388,2	51,14	22,8	45,6	32,3
		238,2	39,36	23,8	48,4	27,8
12	60,0 бензола	771,5	71,25	48,1	21,0	30,9
	20,0 циклогексана	558,6	61,87	49,5	21,6	28,9
	20,0 спирта	372,5	51,04	51,2	22,3	26,5
		223,0	38,33	53,4	23,2	23,4
13	40,0 бензола	767,6	70,19	33,5	36,8	29,7
	40,0 циклогексана	555,6	60,89	34,3	37,7	28,0
	20,0 спирта	382,3	50,95	35,5	39,0	25,5
		237,6	39,18	37,0	40,7	22,3
14	20,0 бензола	769,1	70,06	18,0	50,3	31,7
	60,0 циклогексана	562,9	61,13	18,5	51,5	30,0
	20,0 спирта	378,3	50,65	19,4	53,4	27,2
		238,4	39,32	20,5	55,5	24,0
15	18,2 бензола	760,0	69,15	18,2	45,2	36,6
	45,2 циклогексана	548,8	60,10	19,0	47,7	33,3
	36,6 спирта	433,2	53,91	19,5	49,2	31,3
		303,6	45,03	20,1	50,9	29,0

По данным табл. 1 для каждого раствора строились графики зависимости общего давления и состава пара от температуры. Такого типа графики давали возможность посредством интерполирования найти значения общего давления и состава пара для каждого из растворов при любой температуре в исследованном интервале.

В табл. 2 приведены интерполированные данные для температур 40, 55 и 69° C*.

На основании данных табл. 2 для сечений треугольника концентраций, соответствующих 0, 20 и 40 мол. % каждого из компонентов, строились

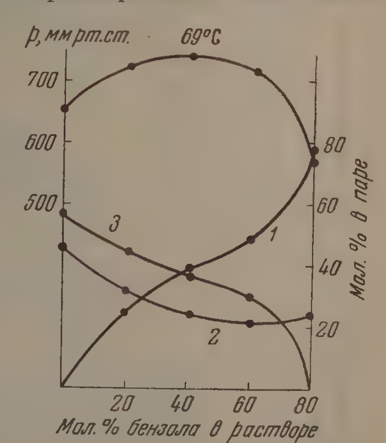


Рис. 1. Зависимость общего давления пара (верхняя кривая), содержания бензола в паре *1*, содержания циклогексана в паре *2* и содержания изопропилового спирта в паре *3* от концентрации бензола в тройных растворах, содержащих 20 мол. % циклогексана

графики: общее давление пара — состав раствора и состав пара — состав раствора. На рис. 1 в качестве примера приведен такой график для сечения треугольника 20 мол.% циклогексана и температуры 69° C.

Подобные графики были построены для всех сечений при температурах 40, 55 и 69° C и явились основными при дальнейшей обработке данных.

* Данные для растворов № 15—18, являющихся бинарными смесями бензола и циклогексана, заимствованы из работы Скетчарда [4].

Таблица 2

№ по пор.	Состав раствора в мол. %			t = 40°C				t = 55°C				t = 69°C			
					Состав пара. мол. %				Состав пара мол. %				Состав пара мол. %		
	бензол	циклогексан	спирт	p, мм рт. ст.	бензол	циклогексан	спирт	p, мм рт. ст.	бензол	циклогексан	спирт	p, мм рт. ст.	бензол	циклогексан	спирт
1	20	—	80	176,0	51,0	—	49,0	344,5	43,8	—	56,2	605,0	39,0	—	61,0
2	40	—	60	211,0	64,8	—	35,2	392,5	58,3	—	41,7	668,0	53,2	—	46,8
3	60	—	40	221,5	68,6	—	31,4	406,5	64,5	—	35,5	685,0	60,8	—	39,2
4	80	—	20	222,0	74,5	—	25,5	404,0	71,8	—	28,2	670,0	69,4	—	30,6
5	—	20	80	199,0	—	54,8	45,2	379,5	—	48,4	51,6	659,0	—	44,1	55,9
6	—	40	60	228,0	—	64,8	35,2	426,5	—	59,6	40,4	734,5	—	55,6	44,4
7	—	60	40	240,0	—	68,5	31,5	441,0	—	64,3	35,7	748,0	—	60,7	39,3
8	—	80	20	241,0	—	73,3	26,7	436,0	—	68,6	31,4	731,0	—	66,0	34,0
9	20	20	60	231,0	30,2	36,9	32,9	428,0	27,8	34,2	38,0	722,5	25,0	30,8	44,2
10	40	20	40	238,0	43,6	27,5	28,9	438,5	41,3	25,9	32,8	736,0	38,9	24,3	36,8
11	20	40	40	244,0	23,7	48,2	28,1	450,5	21,7	44,9	33,4	755,0	20,1	43,0	36,9
12	60	20	20	238,0	53,1	23,1	23,8	434,0	50,6	22,1	27,3	718,0	48,4	21,0	30,5
13	40	40	20	246,0	36,9	40,6	22,5	448,0	35,0	38,5	26,5	738,0	33,6	37,0	29,4
14	20	60	20	244,0	20,4	55,4	24,2	450,0	19,0	52,7	28,3	743,0	18,1	50,4	31,5
15	80	20	—	199,0	75,4	24,6	—				—	568,0	76,5	23,5	—
16	60	40	—	206,0	58,0	42,0	—				—	581,0	58,5	41,5	—
17	40	60	—	206,0	41,9	58,1	—				—	580,0	42,0	58,0	—
18	20	80	—	198,5	24,0	76,0	—				—	562,0	24,0	76,0	—
	100	—	—	182,0	100	—	—	326,0	100	—	—	530,0	100	—	—
	—	100	—	184,0	—	100	—	327,0	—	100	—	526,0	—	100	—
	—	—	100	106,0	—	—	100	227,0	—	—	100	434,0	—	—	100

чевидно, что данные, приведенные в табл. 1, аналогичным путем можно спользовать для построения диаграмм, характеризующих равновесие тройной системе в изобарических условиях.

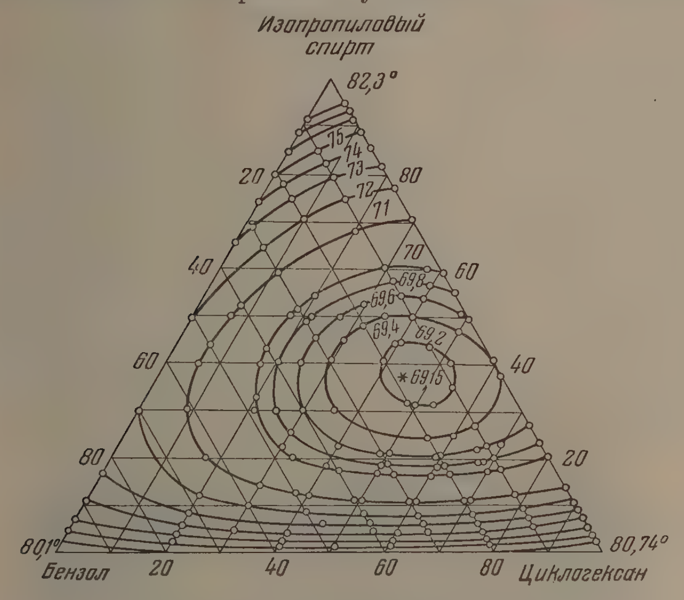


Рис. 2. Проекции изотермо-изобар поверхности температуры кипения при $p = 760$ *мм* рт. ст.

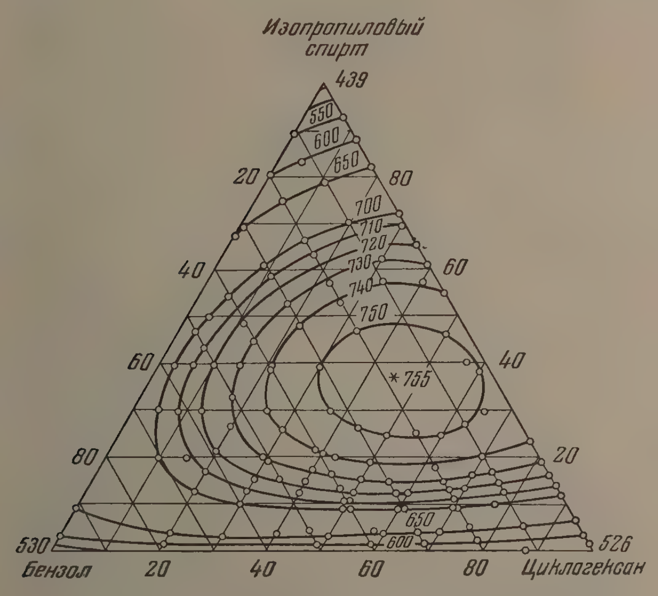


Рис. 3. Проекции изотермо-изобар поверхности общего давления при 69° С

На рис. 2—4 и 5 изображены для системы бензол — циклогексан — изопропиловый спирт проекции изотермо-изобар поверхности температу-

ры кипения при давлении 760 *мм* рт. ст., проекции изотермо-изобар поверхности общего давления при температурах 69 и 40° С, проекции изо

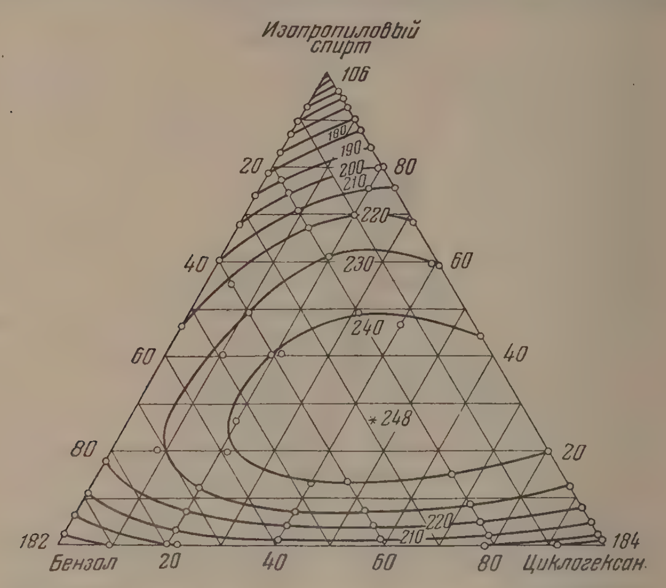


Рис. 4. Проекции изотермо-изобар поверхности общего давления при 40° С

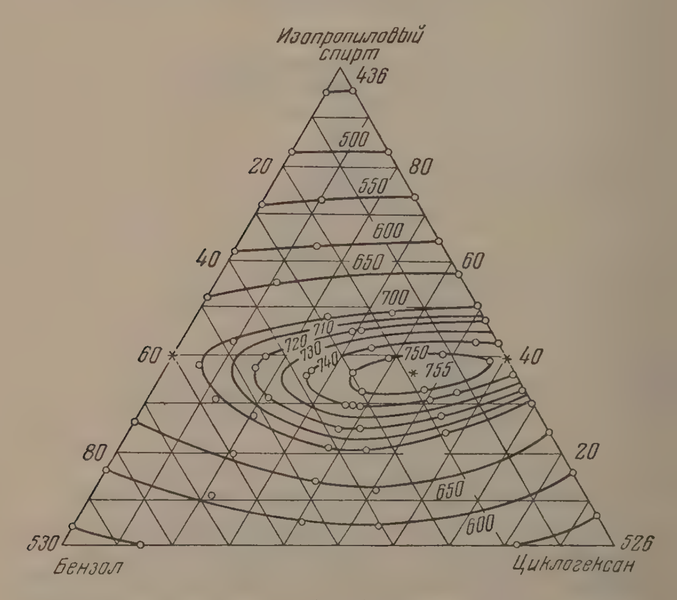


Рис. 5. Проекции изотермо-изобар поверхности общего давления при 69° С в переменных состава пара

термо-изобар поверхности общего давления на треугольник концентраций в переменных состава пара при 69° С.

На всех рисунках цифры около линий, изображающих проекции

изотермо-изобар, указывают соответствующие значения температуры или давления. Точки, отмеченные на диаграммах, получены в результате интерполирования по графикам: общее давление пара — состав раствора*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

О выполнении первого закона Коновалова при изменении состава раствора по кривым термодинамического упрощения. В изотермических условиях кривым термодинамического упрощения по составу раствора отвечают соответствующие секущие треугольника по составу пара. Таким образом, при изменении состава раствора по кривой упрощения в равновесном с раствором паре отношение концентраций двух компонентов постоянно. Экспериментальные данные по равновесию между раствором и паром в исследованной системе бензол — циклогексан — изопропиловый спирт позволили выявить ход кривых упрощения всех трех семейств и проследить выполнение первого закона Коновалова при изменении состава раствора по ним. На рис. 6 представлены, для примера, по три кривых каждого семейства, характеризующиеся отношением молярных долей двух компонентов в паре 1 : 2, 1 : 1 и 2 : 1.

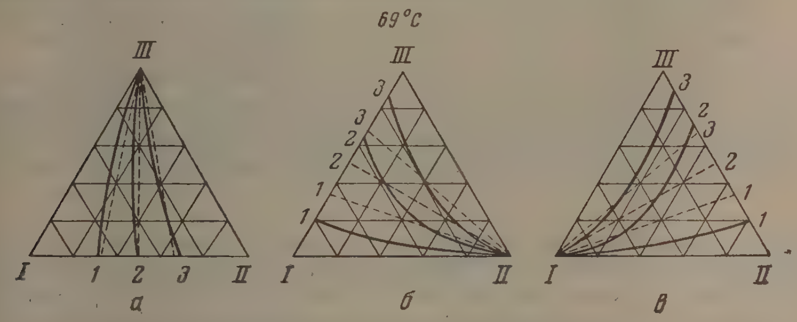


Рис. 6. Ход кривых термодинамического упрощения при 69° С: *I* — бензол; *II* — циклогексан; *III* — изопропиловый спирт

Сплошные линии — кривые упрощения по составу раствора, пунктирные прямые — соответствующие им секущие по составу пара; соответствие между ними показано цифрами.

На рис. 6, *а* изображены кривые упрощения относительно бензола и циклогексана, *б* — относительно бензола и спирта, *в* — относительно циклогексана и спирта. Как видно из рисунков, вблизи от вершины, соответствующей компоненту, для которого нет упрощения, линии упрощения по направлению совпадают с секущими.

На рис. 7 и 8 приведены диаграммы, иллюстрирующие выполнение первого закона Коновалова при изменении состава тройного раствора по кривым термодинамического упрощения. На рис. 7 показана зависимость общего давления и состава пара от состава раствора для кривой упрощения относительно бензола и спирта с их отношением в паре 1 : 1. По оси абсцисс отложен молярный процент циклогексана в растворе $x_{ц}^{(1)}$ на данной кривой упрощения, по оси ординат справа (в том же масштабе) молярный процент циклогексана в равновесном паре $x_{ц}^{(2)}$, слева — значения общего давления**. Из начала координат построена прямая под

* Для построения диаграмм рис. 2 и 3 были использованы также данные дополнительных опытов, где для растворов, составы которых были расположены на нескольких сечениях треугольника, были измерены температуры кипения и значения общего давления при $t = 69°$ С без определения состава равновесного пара.

** Ось абсцисс является, по существу, проекцией кривой упрощения на сторону треугольника составов. Кривая давления — также проекция пространственной кривой на боковую грань призмы, основанием которой служит треугольник составов, а высотой — ось давлений. Последующие рис. 8, 9 и 10 построены аналогично рис. 7.

углом 45° к осям. Точка пересечения этой прямой и кривой состава пара соответствует равному значению молярного процента циклогексана в растворе и паре.

Как видно из рис. 7, условия $(dp/dx_{ц}^{(1)})_{T,\alpha}=0$ (индекс α указывает на изменение состава по кривой термодинамического упрощения) и $x_{ц}^{(2)}=x_{ц}^{(1)}$, определяющие в данном случае концентрационные границы применимости

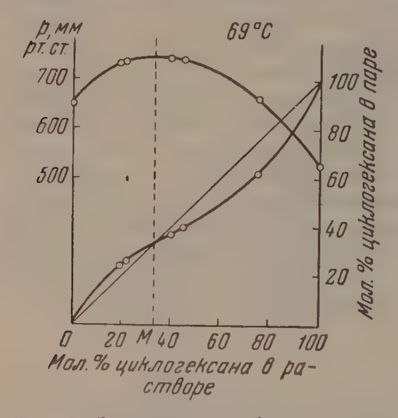


Рис 7. Зависимость общего давления и состава пара от состава раствора для кривой термодинамического упрощения относительно бензола и изопропилового спирта

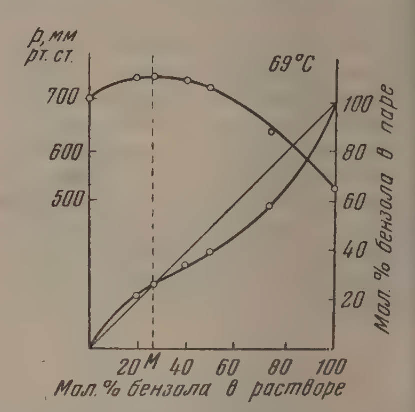


Рис. 8. Зависимость общего давления и состава пара от состава раствора для кривой термодинамического упрощения относительно циклогексана и изопропилового спирта

первого закона Коновалова, выполняются совместно, при одном и том же составе раствора (точка M). Соотношения, выражающие первый закон Коновалова, выполняются на всем протяжении кривой упрощения: при изменении состава раствора по кривой упрощения (в направлении увеличения $x_{ц}^{(1)}$) до точки M имеем

$$x_{ц}^{(2)} > x_{ц}^{(1)} \text{ и } (dp/dx_{ц}^{(1)})_{T,\alpha} > 0;$$

после точки M

$$x_{ц}^{(2)} < x_{ц}^{(1)} \text{ и } (dp/dx_{ц}^{(1)})_{T,\alpha} < 0.$$

Области невыполнения закона не существует.

Аналогичные заключения можно сделать на основании рис. 8, соответствующего изменению состава по кривой упрощения, относительно циклогексана и спирта с их отношением в паре 1 : 1.

О выполнении первого закона Коновалова при изменении состава раствора путем добавления одного из компонентов. В предыдущем сообщении [1] на основании общих положений было показано, что распространенное в литературе мнение о том, что в тройных системах пар всегда богаче тем компонентом, прибавление которого повышает общее давление пара, является, вообще говоря, неправильным. На самом деле, в тройных системах в некоторых областях составов раствора прибавление к раствору компонента, содержание которого в паре больше, чем в растворе, приводит к понижению общего давления пара и повышению температуры кипения. Эти выводы оказались находящимися в согласии с экспериментальными данными по равновесию раствор — пар в системе бензол — циклогексан — изопропиловый спирт.

На рис. 9, построенном аналогично рис. 7 и 8, изображена зависимость общего давления и состава пара от состава раствора при изменении состава раствора по секущей треугольника концентраций, отвечающей постоян-

ому значению отношения молярных концентраций спирта и циклогек-
ана и равному 7 : 3.

Как видно из рисунка, условия $(dp / dx_б^{(1)})_{T, x_ц/x_{сп}} = 0$ и $x_б^{(2)} = x_б^{(1)}$ ыполняются не одновременно. $(dp / dx_б^{(1)})_{T, x_ц/x_{сп}} = 0$ имеет место при 3 мол. % бензола в растворе (точка M), а $x_б^{(2)} = x_б^{(1)}$ при 38 мол. %

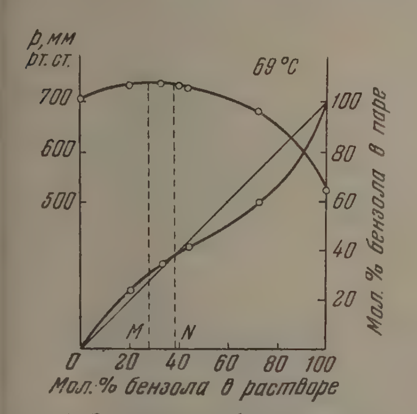


Рис. 9. Зависимость общего давления пара и содержания бензола в паре от концентрации бензола в растворе для секущей, отвечающей постоянному значению отношения $x_ц^{(I)}/x_{сп}^{(I)}$

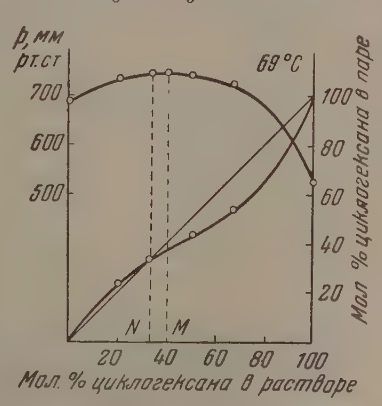


Рис. 10. Зависимость общего давления пара и содержания циклогексана в паре от концентрации циклогексана в растворе для секущей, отвечающей постоянному значению огношения $x_б^{(I)}/x_{сп}^{(I)}$

ензола (точка N). При движении по секущей (при добавлении к раствору бензола) до точки M

$$\left(\frac{dp}{dx_б^{(1)}}\right)_{T, x_ц/x_{сп}} > 0 \text{ и } x_б^{(2)} > x_б^{(1)},$$

осле точки N

$$\left(\frac{dp}{dx_б^{(1)}}\right)_{T, x_ц/x_{сп}} < 0 \text{ и } x_б^{(2)} < x_б^{(1)},$$

е. на этих участках секущей первый закон Коновалова справедлив. днако между точками M и N оказывается, что

$$\left(\frac{dp}{dx_б^{(1)}}\right)_{T, x_ц/x_{сп}} < 0, \text{ но } x_б^{(2)} > x_б^{(1)},$$

что, следовательно, на этом участке секущей соотношения, выражающие эрвый закон Коновалова, нарушены.

На рис. 10 представлены аналогичные данные для секущей с отноением спирта к бензолу 2 : 3 (в этом случае состав раствора изменяется эсредством добавления чистого циклогексана).

Как видно из рисунка, на этой секущей также обнаруживается участок эвыполнения первого закона Коновалова. Между точками N и M оказывается, что

$$(dp / dx_ц^{(1)})_{T, x_б / x_{сп}} > 0 \text{ и } x_ц^{(2)} < x_ц^{(1)}.$$

Экспериментальные данные позволили не только выявить участки эподчинения на какой-либо из секущих, но и целиком определить положение концентрационных областей неподчинения тройного раствора

первому закону Коновалова при изменении состава раствора по каждому из трех семейств секущих. Эти области неподчинения изображены н рис. 11*.

Сплошной линией на каждом из рис. 11, *а*, *б*, *в* изображена одна и границ применимости закона Коновалова, отвечающая выполнени

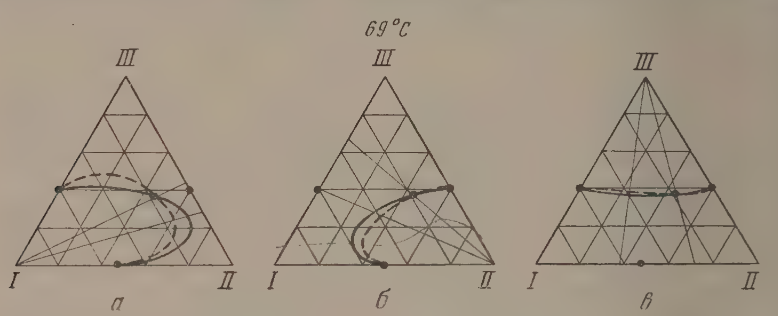


Рис. 11. Области неподчинения первому закону Коновалова при изменении состава раствора путем добавления одного из компонентов (по секущим треугольника концентрации); *а* — при добавлении бензола; *б* — циклогексана и *в* — изопропилового спирта. *I* — бензол; *II* — циклогексан; *III* — изопропиловый спирт

условия $x_i^{(2)}=x_i^{(1)}$. Эта линия является геометрическим местом точ касания соответствующих кривых термодинамического упрощения к и: термо-изобарам. Пунктирные линии изображают другую границу обл сти неподчинения, представляющую собой геометрическое место точ касания секущих к изотермо-изобарам. На этой границе выполняет условие

$$(dp / dx_i^{(1)})_{T,s} = 0.$$

В областях составов раствора, заключенных между сплошной и пу тирной линиями, добавление к раствору соответствующего компон та, содержание которого в паре больше (меньше), чем в растворе, при дит к понижению (возрастанию) общего давления. Как видно из рис. линии границ начинаются и заканчиваются в точках составов двойн азеотропных смесей и пересекаются в точке тройного азеотропа (на рис. составы азеотропов отмечены точками). Из рис. 11 (а также и из р 9 и 10) видно, что в исследованной системе области неподчинения зак Коновалова при изменении состава раствора добавлением бензола и циклогексана не так малы,— их «ширина» достигает примерно 10 мол. Есть основания полагать, что в некоторых тройных системах обла неподчинения могут распространяться на еще больший интервал к центраций.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано равновесие между раствором и паром в системе б зол — циклогексан — изопропиловый спирт. Полученные эксперим тальные данные могут быть использованы для построения диаграмм и термического или изобарического равновесия.

---

* Участки неподчинения закону Коновалова были выявлены на ряде др секущих, соответствующих изменению состава раствора путем добавления ци гексана и бензола. На секущих, отвечающих изменению состава путем добавл спирта, участки неподчинения четко выявить не удалось, так как они малы связано с приближением направления кривых термодинамического упрощения о сительно бензола и циклогексана к направлению указанных секущих.

2. Экспериментальные данные подтверждают сделанный ранее на основании общих положений вывод о наличии в тройных системах областей неподчинения первому закону Коновалова.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
11.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сторонкин и А. Г. Морачевский, Журн. физ. химии, 29, 2194, 1955.
2. Б. В. Иоффе и А. Г. Морачевский, Журн. анал. химии, 10, 1, 1955.
3. W. A. Wright, Journ. Phys. Chem., 37, 233, 1933.
4. G. Scatchard, S. E. Wood a. J. M. Mochel, Journ. Phys. Chem., 43, 119, 1939.

ФОТОДЕСОРБЦИЯ И ФОТОДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ, АДСОРБИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ

П. Е. Вальнев

Для изучения свойств молекул, адсорбированных на поверхност твердого тела, может быть применен ряд спектроскопических методов Данные, полученные этими методами, являются ценным дополнение к тем результатам, которые можно получить при термодинамическом кинетическом изучении процессов адсорбции и катализа, так как он позволяют в принципе выявить такие детали процессов на поверхност адсорбента или катализатора, которые недоступны изучению другим методами.

Те существенные изменения физико-химических свойств молекул которые интересны для понимания процессов гетерогенного катализа имеют место лишь в мономолекулярном слое, непосредственно примы кающем к поверхности адсорбента, являющегося катализатором. Отсюд вытекает трудность исследования объекта оптическими методами. Тем н менее в случае адсорбентов, прозрачных в изучаемой области спектр можно, используя высокодисперсные слои, с успехом применить мет дику абсорбционных спектров. В самом деле, в этом случае, несмотр на незначительную величину поглощения света каждым единичным мон молекулярным слоем адсорбированных молекул, можно заставить св пройти последовательно через множество подобных слоев и обнаружит таким образом поглощение, вызванное адсорбированными молекулам Ряд работ по изучению спектров поглощения адсорбированных сло с успехом был проведен в нашей лаборатории [1, 2].

Другие методы оптических исследований адсорбции, примененн в нашей лаборатории, были основаны на изучении изменений флуоре центных свойств адсорбента (или адсорбируемых молекул) [3].

Применение упомянутых методов оптических исследований, как пр вило, ограничивается тем обстоятельством, что надо пользоваться а сорбентом, достаточно прозрачным для применяемого света. Однако весь многие практически очень важные объекты представляют собой непр зрачные тела. Таковыми, например, являются многие каталитичес активные вещества: металлы, непрозрачные окислы и т. п. Для так объектов указанные методы оказываются неприемлемыми.

В настоящей работе исследовалось действие света на газовыделен с поверхности металла в результате либо отрыва адсорбированной мол кулы, либо ее распада, и определялась спектральная область активн радиации, вызывающей такое действие. Предварительные результа этого исследования были опубликованы на совещаниях по адсорбц и катализу [1].

Чтобы иметь возможность регистрировать весьма слабое газовыд ление под действием освещения, необходимо было, сформировав адсор ционный слой, сам опыт вести в эвакуированном сосуде, т. е. в нерав весных условиях. Если объект, представляющий собой тонкий слой м талла, поместить в атмосферу газа, находящегося (в темноте) в равно сии с адсорбционным слоем, то возможное газовыделение со слоя под де ствием света будет настолько незначительным по сравнению с количеств газа, уже находящимся в объеме, что его невозможно будет обнаружит Следовательно, исследованию можно подвергать лишь такие адсор

ионные слои, которые сравнительно прочно удерживаются силами взамодействия на твердом теле так, что скорость их темновой десорбции ала. Именно они и представляют наибольший практический интерес. меется еще одна трудность в обнаружении непосредственного, квантового действия света на адсорбированный слой даже и в этом случае. Из-за олного поглощения света адсорбент неизбежно будет разогреваться, , следовательно, возрастание газовыделения может происходить из-за ростого разогревания объекта.

Указания на то, что в предпринимаемой попытке обнаружения действия вета на адсорбированный на металле газ возможен успех, заключаются следующем.

Хорошо известны явления «фотоэлектрической усталости» металличеких поверхностей даже в тех случаях, когда последние находятся в вауме. Эти явления обычно объясняются тем, что свет действует на остати газа, адсорбированные на поверхности металла или на стенках сосуда отоэлемента. Наиболее ясно такое действие света на поверхности золота серебра показано в работе Винча [4]. Однако, по мнению Винча, свет ызывает лишь фотоэффект, а газовыделение обусловлено столкновением лектронов с молекулами адсорбированного слоя. Впрочем, другие автоы [5], отмечая изменения фотоэлектрической эмиссии с металлов при свещении, не отмечают определенно того, что фотоэлектроны играют ажную роль в газовыделении.

Ряд работ посвящен наблюдению газовыделения при бомбардировке оверхности медленными электронами, обладающими оптическими скоостями [6].

Из фактов, описанных в перечисленных работах, следует, что освещеие поверхности, несущей адсорбированный слой, приводит к изменению остояния этой поверхности, хотя и нельзя еще считать, что свет действует а адсорбционный слой непосредственно.

В наших попытках обнаружить квантовое действие света на слой дсорбированных на металле молекул пришлось, таким образом, учитыать возможность газовыделения и вследствие таких причин, как простое азогревание слоя светом или бомбардировка слоя фотоэлектронами, некоторых других.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения опытов служила установка, схематически изображенная на рис. 1. еакционный сосуд *A* из плавленого кварца имел форму плоской коробочки и содерал небольшой отросток для помещения кусочка металла, путем испарения которого

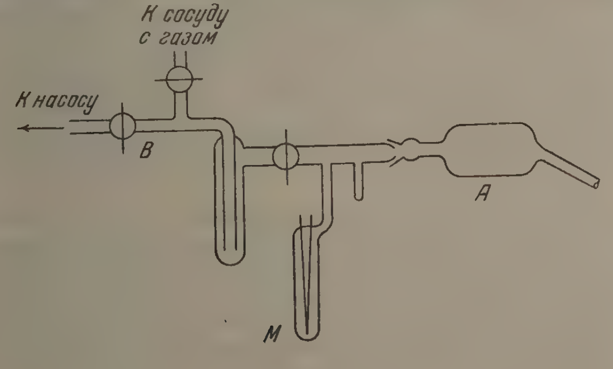


Рис. 1

аносился слой на одну из широких стенок сосуда. При помощи шлифа, уплотненного ицеином, сосуд соединен с остальными частями установки, сделанными из стекла. Грубка, соединяющая через кран сосуд с секцией *B*, также имеет небольшой отросток,

который можно было погружать в жидкий воздух в тех случаях, когда нужно был проверить конденсируемость газа, находящегося в объеме реакционного сосуд Сюда же присоединен манометр типа Пирани *M*. Объем всей секции, в которой нах дился сосуд, делался по возможности малым и составлял около 80 *см*³. Через секцию сосуд можно было откачивать или наполнять исследуемым газом. Если последни являлся неконденсирующимся, то для его очистки служила охлаждаемая жидки воздухом ловушка, находящаяся в секции *B*.

Манометр представлял собой цилиндрическую трубку около 12 *мм* диаметро с натянутой внутри вольфрамовой нитью. Последняя имела диаметр 8 μ и сопротивл ние в холодном состоянии около 80 Ω, а в рабочем около 150 Ω. Манометр был включ в схему мостика Уитстона в качестве одного из его плеч. Мостик уравновешивалс в условиях наилучшего вакуума в реакционном сосуде, и тогда по отклонению гал ванометра мостика можно было судить о давлении газа в реакционном сосуде. Дл устранения электрических помех электрическая схема защищалась металлически экраном. В области давлений до $5 \cdot 10^{-2}$ *мм* отклонения гальванометра были пропор циональны давлению. Чувствительность манометра была $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. на делени для кислорода и $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ на деление для паров воды.

Слои металла, служившие адсорбентом, получались в большинстве случаев путе испарения кусочка достаточно летучего металла, помещенного в отросток кварцевог сосуда. До испарения кусочек тренировался длительное время при температуре максимально допустимой для данного металла. Испарение велось в высоком вакуум После того как стенки сосуда покрывались достаточно плотным слоем металла, сло многократно перегонялся с одной плоской стенки сосуда на другую до тех пор, пок контрольный опыт с освещением слоя не показывал, что газовыделение со слоя полно стью отсутствует. Для этого требовалось производить иногда до 10—15 перегонок

Слой никеля, также применявшийся в ряде опытов, приготовлялся следующи образом: одна из стенок сосуда равномерно смачивалась несколькими каплями раств ра нитрата никеля, после чего сосуд высушивался в сушильном шкафу. Корочка сол затем разлагалась нагреванием до 250—300°, и на стенке получался слой окиси Ni_2O_3 Затем, после откачки и тренировки, окисел восстанавливался в атмосфере водород также при температуре 250—300°. Прореагировавший водород откачивался, и снов напускалась порция чистого водорода. После десяти таких операций восстановлени считалось законченным. Наконец, полученный слой никеля несколько часов трениро вался при температуре около 300°, после чего он употреблялся для опыта. Проб с освещением обычно показывала, что полного отсутствия газовыделения с трениро ванного слоя невозможно достичь. Поэтому мы считаем, что условия опыта с никеле вым слоем являются менее чистыми, чем в опытах с металлами, полученными путе испарения.

Применявшиеся газы приготовлялись следующим образом.

В о д о р о д приготовлялся электролизом раствора NaOH. Очистка водород производилась вымораживанием при —183° С.

К и с л о р о д получался прокаливанием кристаллов $KMnO_4$, очищался вымо раживанием жидким воздухом.

О к и с ь у г л е р о д а получалась добавлением в концентрированную серную кислоту муравьиной кислоты при 80° С. Серная кислота предварительно тренирова лась в вакууме при температуре 150° С. Газ очищался вымораживанием в жидком воз духе.

У г л е к и с л о т а получалась термическим разложением $MgCO_3$, очищалась вымораживанием при температуре —78° С.

А м м и а к. Источником аммиака служил порошок AgCl, насыщенный высушенным аммиаком и помещенный в пробирку с краном. Перед напуском в реакционный сосуд газ очищался вымораживанием при температуре —78° С.

В о д а получалась легким нагреванием кристаллов медного купороса.

А з о т получался термическим разложением азида натрия NaN_3, очищался вымораживанием в жидком воздухе.

Источником света обычно служила конденсированная искра с электродами из различных металлов, горящая вблизи сосуда (на расстоянии около 30 *мм*).

В предварительных опытах по обнаружению эффекта газовыделения из адсорбированного слоя под действием освещения было испробовано большое число систем, в которых адсорбентами служили слои Cd, Bi, Sb, полученные путем испарения, а также слой Ni, полученный вышеописанным путем. При этом со слоем Cd были испробованы следующие газы: H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, NH_3 и H_2O. Более быстрый рост давления в реакционном сосуде при освещении слоя дали только опыты с NH_3 и H_2O.

Со слоями Bi и Sb были испробованы H_2, O_2, CO и H_2O. Усиления десорбции при освещении не наблюдалось. Однако если слои Bi и Sb, полученные испарением, перегонялись со стенки на стенку лишь небольшое число раз, то наблюдалось действие света с выделением из слоя газа,

онденсирующегося при охлаждении жидким воздухом. По всей вероятности, этот газ является загрязнением органического происхождения. Этот вывод был сделан на основании следующего опыта: когда над предварительно хорошо тренированным слоем сурьмы был непродолжительное время осуществлен электрический разряд в парах эфира и после продолжительной откачки слой был освещен искрой, наблюдалось чрезвычайно резкое газовыделение, в то время как в темноте оно практически полностью отсутствовало. Можно предполагать, что в этом случае на сурьме были адсорбированы органические радикалы.

На никеле проводились опыты с H_2, CO, NH_3 и H_2O. Как было уже сказано, сам исходный слой никеля слегка реагировал на действие света, и, следовательно, чистота условий здесь менее удовлетворительная. В опыте с водородом освещение дало примерно тот же результат, что и исходный слой, так что можно считать, что система H_2/Ni на свет не реагировала. В остальных случаях при освещении искрой происходило усиленное выделение газа в объем.

Во всех случаях, в том числе и в тех, в которых получался отрицательный результат, наличие на металле адсорбированного слоя подтверждалось тем, что при достаточном разогревании слоя давление в реакционном сосуде повышалось. Для никеля такая проверка не имела смысла и потому не производилась.

Увеличение скорости десорбции при освещении наблюдалось в следующих системах: NH_3/Cd, H_2O/Cd, NH_3/Ni, H_2O/Ni, CO/Ni, а также в системе, где адсорбентом была сурьма, а адсорбционный слой составляли, повидимому, органические радикалы. Однако из числа отобранных различные системы по отношению к свету вели себя различным образом. Для систем NH_3/Cd и H_2O/Ni было замечено, что скорость десорбции практически не зависит от выбора электродов искры, она мало меняется от того, действует ли свет искры прямо через кварцевую стенку, или он предварительно отфильтрован желатиновым, слюдяным, стеклянным и тому подобными фильтрами, срезающими коротковолновую область. Эффект ускоренного выделения газа частично сохранялся даже тогда, когда свет загораживался листком черной бумаги. Очевидно, что здесь мы имеем дело с весьма термочувствительными системами, и обнаружить квантовое действие света в таких условиях невозможно. В значительной мере это относится и к системе NH_3/Ni. Здесь в опыте наблюдалось следующее: при освещении объекта искрой с цинковыми электродами происходило интенсивное выделение газа. Введение желатинового фильтра мало влияло на результат. Листок черной бумаги лишь наполовину уменьшал скорость газовыделения (которая в темноте была практически равна нулю). Однако при прямом действии света выделившийся газ конденсировался при $-183°C$ хотя и в значительной мере, но не полностью, тогда как под действием фильтрованного света или при горении искры за листком черной бумаги неконденсирующейся фракции в выделенном газе совершенно не было. Однако ввиду недостаточной чистоты опытов с никелем этому результату нельзя придавать большого значения.

Если отбросить системы, для которых действие света в основном, наверное, является тепловым, то останутся системы H_2O/Cd и CO/Ni, исследованные нами более подробно. Кроме них была взята система H_2O/Zn, которая, как оказалось, ведет себя подобно системе H_2O/Cd.

На рис. 2 показано влияние характера искры и спектрального состава света на скорость газовыделения в системе CO/Ni. Опыты проводились с одним и тем же слоем. Номера кривых на рис. 2 соответствуют последовательности проведения опытов во времени. По оси ординат отложено давление, однако нуль давления для каждой кривой находится в ее начале. Средние части кривых показывают рост давления при освещении, остальные части — в темноте. Скорость роста давления газа, естественно, за-

висит от того, в какой мере адсорбционный слой перед этим был обеднен. При выбранной последовательности применения различных искр можно все же грубо сравнить их действие, если за результат принять среднее значение. Наиболее эффективной оказывается Cd-искра, почти столь же эффективна Zn-искра, и слабее их действует Al-искра. Свет, пропущенный через желатиновый фильтр ($\lambda > 2400$ Å), оказался неэффективным. Опыт велся с охлаждением отростка жидким воздухом, и, следовательно, рисунок иллюстрирует выделение неконденсирующегося продукта.

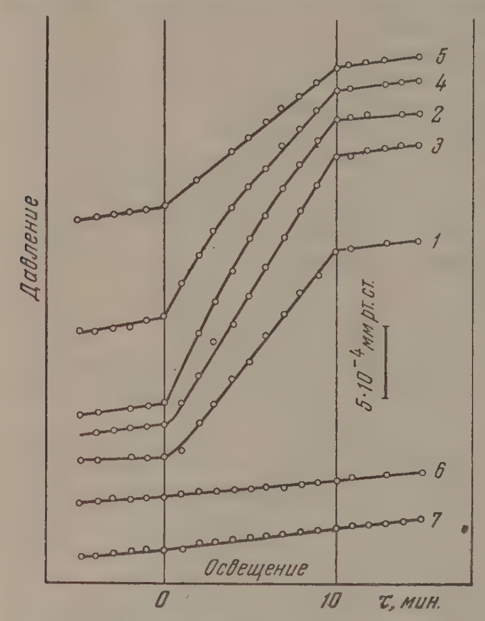


Рис. 2. *1*, *5* — Al-искра; *2*, *4* — Cd-искра; *3* — Zn-искра; *6* — Zn-искра и желатиновый фильтр; *7* — Al-искра и желатиновый фильтр

Аналогичные результаты были получены при изучении систем H_2O/Zn, H_2O/Cd с той разницей, что в случае системы H_2O/Zn порядок убывания эффективности будет таким: Al-, Cd-, Zn-искра, а в случае системы H_2O/Cd все три искры примерно одинаково эффективны.

Проверка показала, что газ, выделяемый при освещении H_2O/Zn и H_2O/Cd активным светом, конденсируется при температуре —183° С лишь частично. Газ, который эти же слои выделяют при нагревании, конденсируется полностью.

В дальнейшем была улучшена манометрическая схема, и новый манометр имел чувствительности для кислорода $3{,}6 \cdot 10^{-5}$, для воды $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ и для водорода $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. Объем секции, содержащий реакционный сосуд, был снижен до 70 *см*³. На этой установке исследовалась система H_2O/Cd.

Объект освещался искрой с железо-никелевыми электродами, дающей спектр, богатый линиями в широкой области длин волн, и применялись фильтры: 1) стекло 1,5 *мм* (330 mμ); 2) слюда (310 mμ); 3) органическая пленка (290 mμ); 4) желатина (240 mμ); 5) кальцит 9 *мм* (225 mμ); 6) целлофан (210 mμ).

Цифры в скобках показывают граничную длину волны, короче которой свет ослабляется фильтром более чем в десять раз.

Оказалось, что стекло, слюда и органическая пленка совершенно задерживают активный свет; весьма слабое действие начинается с желатинового фильтра (при этом одновременно появляется неконденсирующаяся фракция). Свет, пропущенный сквозь кальцит и целлофан, действует уже значительно. Еще сильнее действует неотфильтрованный свет. В этом случае неконденсирующаяся фракция составляет 50% всего выделенного газа, если условно принять, что манометр одинаково чувствителен как к смеси обеих фракций, так и к неконденсирующемуся остатку.

Из этих данных можно предположить, что область активных длин волн начинается вблизи $\lambda = 2500$ Å. Из сравнения действия различных искр на системы H_2O/Zn и H_2O/Cd можно сделать заключение, что максимум действия света на H_2O/Cd несколько смещен, по сравнению с H_2O/Zn, в красную сторону.

Далее, на системе H_2O/Cd проверялась роль фотоэлектронов в газовыделении при освещении. Для этого в реакционный сосуд вводились два

лектрода. Один, в виде полоски медной фольги, вводился сквозь пицеи-ювое уплотнение на шлифе и контактировал со слоем кадмия, другой — боку через горизонтальный отросток. Опыты показали, что при прило-кении небольшой разности потенциалов, еще не вызывающей газового усиления фототока, т. е. не производящей ионизации в объеме, скорость десорбции не зависит ни от наличия поля, ни от того, каким образом оно приложено. Результат опыта приведен в таблице.

Искра	Поле, V	Десорбция (произв. ед.)	Фототок $\times 10^9$ A	Полное давл. выделивш. газа (произв. ед.) a	Невыморажив. остаток (произв. ед.) b	Степень конденсируемости b/a
Cd	—15	19,5	— 273			
	+15	17,2	+ 51	—	—	—
	—	16,1				
Al	—15	8,0	— 225			
	+15	8,7	+ 33	34,5	11,3	0,33
	—	11,2				
Zn	—15	14,8	— 309			
	+15	15,6	+ 48	53,1	18,2	0,34
	—	16,3	—			
FeNi	—15	11,7	— 330			
	+15	14,5	+ 75	41,7	12,7	0,30
	—	10,3				

Знак минус обозначает ускоряющее электроны поле, знак плюс — тормозящее.

При приложении сильных ускоряющих полей, например — 200 V, десорбция заметно возрастает. Повидимому, она в этом случае вызывается бомбардировкой слоя положительными ионами.

Результаты опыта показывают, что хотя фотоэффект и сопровождает явление десорбции газа, однако эти два процесса идут независимо один от другого.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При рассмотрении различных систем, в которых варьировались как адсорбент, так и адсорбирующееся вещество, обращает на себя внимание специфичность их поведения по отношению к действующему свету. Это говорит о том, что в некоторых случаях явление не может объясняться простым разогревом слоя. Так, если сравнить между собой системы NH_3/Cd и H_2O/Cd, которые имели обе значительный слой адсорбированных молекул в условиях опыта, и при простом нагревании обе выделяли адсорбированный газ, то оказывается, что при освещении они себя ведут резко различно, хотя непрозрачная подложка у них одна и та же. С другой стороны, вода хорошо адсорбируется на всех изученных подложках, но только на Zn и Cd она дает характерный эффект при действии освещения. Поэтому в ряде случаев действие света на рассмотренные системы нельзя считать тепловым.

Системами, для которых обнаружено специфическое не тепловое действие, являются H_2O/Zn, H_2O/Cd, CO/Ni. Такой же является система, в которой на сурьме адсорбированы органические радикалы.

На примере системы H_2O/Cd можно придти к выводу, что фотоэлектроны не являются причиной возникновения наблюдаемых эффектов. В пользу этого свидетельствует также и то, что указанный эффект имеет место

при длинах волн, значительно меньших длинноволновой границы фотоэффекта для чистых металлов. Лишь для тщательно тренированного никеля в литературе приводится значение границы фотоэффекта, которое может совпасть с началом десорбционного действия света 2463 Å [7], тогда как не столь чистая поверхность никеля обладает границей фотоэффекта вблизи 3000 Å [8]. Наконец, специфичность явления говорит о том, что наблюдаемое действие света не связано с фотоэффектом.

Очевидно, мы здесь имеем дело с квантовым действием света на адсорбированный слой газа.

Обнаружено, что для системы CO/Ni активным является свет $\lambda < 2500$ Å. Продукт фотохимической десорбции оказался неконденсирующимся при температуре —183° C, на основе чего следует сделать предположение, что он представляет собой неизмененную окись углерода. Следует отметить, что в примененной области активных длин волн свободная молекула CO света не поглощает.

Для систем H_2O/Zn и H_2O/Cd определение областей активных длин волн показало, что они примерно совпадают и обе начинаются около $\lambda = 2500$ Å. Продукт десорбции обнаруживает наличие в нем неконденсирующейся при температуре —183° C фракции. Следовательно, действие света сопровождается фотохимическим разложением адсорбированной воды. В рассматриваемой области сама вода еще очень прозрачна. Поэтому область поглощения воды, адсорбированной на Zn и Cd, связанная с ее фотохимическим распадом, оказывается резко смещенной в сторону длинных волн, по сравнению с областью для свободной молекулы воды. В опытах с выделением продуктов светом никогда не наблюдалась их реадсорбция. Если же с того же слоя выделить часть газа путем нагревания, то реадсорбция обнаруживается. На основании этого факта и вследствие того, что продукт, выделенный светом, конденсируется лишь частично, можно предположить следующий механизм процесса. Под действием света молекула воды распадается на водород и гидроксил (с вылетом водородного атома в объем). Вторичными процессами могут быть рекомбинация водородных атомов в молекулу H_2 и вытеснение адсорбированной молекулы H_2O (при столкновении с водородным атомом). При этом на поверхности металла не возникает незанятых активных центров, в объеме же оказываются молекулы H_2 и H_2O, составляющие соответственно неконденсирующуюся и конденсирующуюся фракции продуктов фотораспада.

Специфичность явления, выражающуюся в том, что свет оказывается активным для сравнительно небольшого числа систем, являющихся вместе с тем довольно устойчивыми в темноте, можно поставить в связь с химическими свойствами адсорбента. Например, чувствительность систем H_2O/Zn и H_2O/Cd можно предположить связанной со склонностью Zn и Cd образовывать связь с кислородом, в результате чего образуется прочно сидящий слой адсорбированных молекул. Точно так же чувствительность системы CO/Ni можно поставить в связь со способностью никеля образовывать карбонильные соединения.

Можно поэтому для всех систем, оказавшихся фотохимически чувствительными, предположить, что при адсорбции имеет место сильное взаимодействие молекулы с поверхностным атомом адсорбента, приводящее к сильной адсорбции и образованию прочного адсорбционного слоя, напоминающего собой поверхностное химическое соединение. Естественно ожидать, что оптические свойства такого слоя должны сильно отличаться от свойств образовавших его молекул.

Результаты опытов показывают, что вероятность фотореакции для адсорбированной молекулы, поглотившей квант света, достаточно велика. Для этого необходимо, чтобы отвод электронной энергии от адсорбционного центра в кристаллическую решетку адсорбента был бы достаточно медленным по сравнению с длительностью разрыва связи. В случа

ктивного металлического адсорбента нужно предположить поэтому, что го поверхность сильно отличается по своим свойствам от поверхности деального монокристалла, и что активные центры на этой поверхности, бразующие с газом поверхностное соединение, имеют молекулярные азмеры и слабо взаимодействуют со всей решеткой.

В заключение приношу благодарность А. Н. Теренину за оказанное м руководство и помощь в работе.

ВЫВОДЫ

1. Для изучения оптических свойств молекул, адсорбированных на епрозрачных носителях, таких как металлы, а также для изучения отопроцессов, происходящих при действии света на подобные объекты, ыл применен манометрический метод, регистрирующий газовыделение металлических слоев при освещении.

2. На слоях кадмия, цинка, висмута, сурьмы и никеля было изучено оведение различных адсорбированных газов и паров при освещении х ультрафиолетовым излучением. Для некоторых систем газ/металл бнаружено специфическое квантовое действие света, приводящее к вы-елению из слоя в объем газообразного продукта. Такими системами ока-ались H_2O/Zn, H_2O/Cd и CO/Ni. Было показано, что в этих случаях азовыделение не является следствием нагревания слоя излучением или ледствием фотоэффекта, а является непосредственным результатом вантового действия света.

3. Как показал анализ продукта, в случае системы CO/Ni получается отодесорбция химически адсорбированной окиси углерода, а в случае истем H_2O/Zn и H_2O/Cd — фотодиссоциация поверхностно-активирован-ой воды. Определены также области активных длин волн, вызывающих ти процессы.

4. Экспериментальные результаты показывают, что во всех случаях пецифического действия света имеет место сильное взаимодействие адсор-ированной молекулы с адсорбентом, значительно изменяющее ее оптиче-кие и химические свойства. Также наряду с этим они показывают значи-ельную вероятность фотореакции на таких объектах, как мелкодисперс-ые металлы. Этим самым устанавливается возможность при помощи мано-етрической методики распространить оптические способы исследования дсорбции на системы, в которых адсорбентом является непрозрачное ещество. Практическое значение этого вытекает из того, что большинство атализаторов, применяемых в химической промышленности, являются епрозрачными телами.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
2.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

. А. Н. Теренин, Учен. зап. ЛГУ, 17, 149, 1937; 36, 26, 1939; Журн. физ. химии, 14, 1362, 1940; Вест. ЛГУ, № 1, 13, 1946.
. А. Н. Теренин, Журн. физ. химии, 6, 189, 1935; Н. Б. Баракан, Журн. физ. химии, 9, 364, 1937; Л. Н. Курбатов, Журн. физ. химии, 14, 1111, 1940; А. Н. Сидорова и А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 152, 1950.
. В. Ф. Гачковский и А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 805, 1936.
. R. P. Winch, Phys. Rev., 36, 601, 1930.
. E. Ladenburg, Ann. d. Phys., 12, 558, 1903; S. Robinson, Phil. Mag., 23, 255, 1912; R. A. Millican, Phys. Rev., 29, 85, 1909.
. N. I. Kobosev u. W. L. Anohin, Zs. f. phys. Chem., 13, 18, 1931.
Yoshioki Ishicava, Proc. Imp. Acad. (Tokyo), 18, 246, 1942. Yoshioki Ishicava, Proc. Imp. Acad. (Tokyo), 19, 380, 1943.
. G. N. Glasoe, Phys. Rev., 38, 408, 1931.
. G. B. Welch, Phys. Rev., 32, 657, 1928.

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ НИКОТИНА

И. А. Шека и К. Ф. Карлышева

Постановка настоящего исследования связана с проводившимися нами исследованиями диэлектрических свойств систем, образованных никотином и некоторыми органическими веществами. При этих исследованиях мы столкнулись с отсутствием в литературе данных, характеризующих электрические свойства никотина, т. е. данных о его дипольном моменте и диэлектрической постоянной. Такие сведения необходимы нам для объяснения ранее полученных результатов, и, кроме того, они имеют самостоятельный интерес для характеристики физических свойств никотина, как одного из распространенных алкалоидов, вещества, имеющего широкое применение в народном хозяйстве в качестве инсектисида [1].

Никотин, или α-пиридин-β-N-метил-пирролидин, имеет несимметричное строение; следовательно, его молекула должна иметь определенный дипольный момент:

CH, HC, C, HC, CH, N — H_2C—CH_2, HC, CH_2, N, CH_3

Никотин синтезировал впервые Пикте [2]. Чистый никотин представляет собой жидкость без запаха и цвета, с температурой кипения 241,1—241,2° при 730 *мм* давления, с удельным весом $d_4^{20} = 1{,}00925$ и показателем преломления $n_D^{20} = 1{,}52755$ [3]. В никотине при хранении происходит ряд процессов, связанных с его частичным разложением и уплотнением молекул; в результате этого жидкость становится более вязкой и приобретает бурую окраску. Особенно интенсивно протекают такие изменения на свету и под влиянием ультрафиолетовых лучей.

В настоящей работе никотин был получен из 40%-ного раствора его сернокислой соли, для чего последний обрабатывали раствором едкого натра; никотин затем извлекали диэтиловым эфиром и после отгонки эфира сушили над твердым едким натром. Перегоняли никотин дважды, для работы отбирали средние фракции. Полученный бесцветный никотин сохраняли в запаянных ампулах в темноте. Для измерений применяли свежеперегнанный препарат.

Бензол «криоскопический» дополнительно очищали серной кислотой, затем после промывки водой щелочным раствором перманганата, перегоняли над металлическим натрием и хранили в запаянных ампулах.

Диэлектрическую постоянную никотина и его растворов определяли по методу биений на волне 301,3 *м* при температуре 20°±0,02° С, поддерживаемой ультратермостатом. Поляризацию никотина в бензоле определяли по методу разбавленных растворов с применением уравнения Клаузиуса — Мосотти.

Результаты определений диэлектрических постоянных и поляризации никотина в бензоле приведены в табл. 1. Из этих данных видно, что диэлектрическая поляризация никотина, экстраполированная на бесконечное разведение, равна 198 *см*³.

Электронная поляризация P_E вычислена из молярной рефракции никотина, экстраполированной к бесконечно длинным волнам, для чего использованы данные по удельной рефракции никотина, приведенные в книге А. А. Шмука [3] (табл. 2).

Таблица 1

Диэлектрические постоянные и поляризация никотина в бензоле

c_2	ε	d	P_2, $см^3$
0,00000	2,283	0,8785	—
0,00100	2,294	0,8788	197,5
0,00276	2,310	0,8792	196,8
0,00291	2,311	0,8792	196,2
0,00687	2,349	0,8801	196,0
0,01193	2,399	0,8813	192,6
0,01661	2,453	0,8823	193,2
0,01776	2,455	0,8826	193,0
0,02483	2,525	0,8843	189,5
0,03683	2,640	0,8870	185,7
0,03771	2,659	0,8872	185,3
0,04935	2,758	0,8889	182,6
0,04967	2,772	0,8890	181,0
0,05887	2,858	0,8921	179,0
0,06390	2,894	0,8933	177,2
0,06790	2,940	0,8942	176,0
0,07681	3,020	0,8962	174,2
0,08404	3,085	0,8981	172,5
0,09444	3,176	0,9001	170,2
			$P_{2\infty}=198$ $см^3$

Таблица 2

Длина волны в Å (линия спектра)	Удельная рефракция никотина			R вычисленная молярная рефракция никотина при 20° С
	10°	30°	50°	
4861,3 (*F*)	0,309749	0,310516	0,311295	50,31
5895,9 (*D*)	0,304568	0,305291	0,305996	49,46
6562,8 (*C*)	0,302522	0,303240	0,303921	49,13

Экстраполяция рефракции проведена по формуле Друде — Фойхта

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{D}(v_0^2 - \nu^2),$$

в которой ν — частота света, D и v_0 — константы. Для никотина найдено $P_E = R_{\nu=0} = 47,5$ $см^3$.

Атомную поляризацию P_A считали равной 10% молярной рефракции, как это обычно принимают при определении дипольных моментов большинства органических веществ.

Таким образом величина электронной и атомной поляризации P_{E+A} равна 52,2 $см^3$, на долю ориентационной поляризации приходится 145,8 $см^3$. Дипольный момент никотина, вычисленный на основании этих данных по формуле Дебая

$$\mu = 0{,}0127\sqrt{(P_\infty - P_{E+A})\,T}\cdot 10^{-18} \text{ абс. эл.-ст. ед.},$$

равен 2,62 D.

Кроме определения дипольного момента мы измерили также диэлектрическую постоянную никотина при различной температуре. Результаты измерений приведены в табл. 3.

Таблица 3

Температура в °С	20	30	40	50	60	70	80	90
Диэлектрическая постоянная никотина	8,937	8,667	8,405	8,159	7,927	7,684	7,467	7,26

Полученные данные показывают, что с увеличением температур диэлектрическая постоянная никотина уменьшается. Кривая зависимо сти диэлектрической постоянной от температуры изменяется не линейно она несколько вогнута к оси температур, что, повидимому, связан с уменьшением степени ассоциации молекул никотина с возрастание температуры.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что дипольный момент никотина в бензоле равен 2,62 D
2. Установлено, что диэлектрическая постоянная никотина с повы шением температуры изменяется не линейно, что, повидимому, связан с распадом ассоциированных молекул никотина при повышении темпе ратуры.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
15.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Фрир, Химия инсектисидов и фунгисидов, М., ИИЛ, 1948, стр. 78.
2. A. Pictet, C. R., 137, 860, 1903.
3. А. А. Шмук, Химия табака и махорки, М., Пищепромиздат, 1948, стр. 53.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ФЕНОЛ — ВОДА

Н. В. Мохов и И. В. Кирш

Рентгенографическому исследованию растворов посвящено значительное число работ, выполненных за последнее время как советскими, так и зарубежными авторами.

При сопоставлении кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в жидких растворах многие исследователи отмечали случаи, когда диффракционная картина, даваемая раствором, оказывалась как бы результатом наложения диффракционных картин компонентов.

Так, при рассеянии рентгеновых лучей в ряде жидких металлических сплавов, как было показано В. И. Даниловым и И. В. Радченко [1, 2], а также в растворе ацетон — вода [3, 4], изучавшемся неоднократно, отчетливо наблюдаются признаки аддитивного наложения диффракционных картин компонентов, входящих в состав этих систем.

Качественное истолкование изложенных экспериментальных данных можно получить следующим образом. Принимая во внимание, что в структурных образованиях жидкости существенную роль играют те же силы, которыми определяется упаковка атомов и молекул в кристаллах, можно предположить, что существует некоторая аналогия в строении твердых и жидких растворов и сплавов.

В жидких бинарных системах существенным фактором, определяющим возникновение тех или иных структурных конфигураций, является взаимодействие разно- и одноименных молекул. В случае, если энергетически выгодным оказывается объединение одноименных молекул, в растворе могут появиться два вида небольших областей: первые обогащенные одним, вторые — другим компонентом.

Таким образом мы приходим к представлению о существовании жидких сплавов и растворов с «квазиэвтектической» или «квазиэмульсионной» структурой.

Упаковку в этих областях в отношении ближнего порядка естественно положить аналогичной упаковке, близкой к структуре чистых компонентов.

Рассеяние рентгеновых лучей подобными областями является в известной мере независимым, и в этом случае кривая интенсивности рассеянных рентгеновых лучей раствором должна являться аддитивной суммой диффракционных кривых компонентов, с учетом молекулярной концентрации раствора.

Отсутствие молекулярной смешиваемости в системе ацетон — вода и наличие независимого сосуществования комплексов молекул воды и ацетона в растворе, установленное впервые рентгенографически, впоследствии было подтверждено при исследовании колебательных спектров поглощения этого раствора [5].

Рассматривая двойные жидкие системы, имеющие критические температуры растворения, естественно предположить, что в подобных системах (когда система является однофазной) при температурах, близких к критической, молекулярное смешение должно отсутствовать.

Этот вопрос наиболее убедительно может быть решен при помощи

рентгеноструктурного анализа. С этой целью нами было проведено рентгенографическое исследование системы фенол — вода.

Выбор системы C_6H_5OH — H_2O был обусловлен следующими соображениями:

1. Вода неоднократно исследовалась рентгенографически и описана многими авторами, что давало возможность путем сравнения полученных кривых интенсивности проконтролировать используемую методику.

2. Система фенол — вода хорошо изучена. Ее верхняя критическая температура растворения равна 68,3° С; это давало возможность экспериментировать в удобном температурном интервале.

Рентгенограммы растворов и компонентов, входящих в их состав, получены в молибденовом излучении.

Монохроматизация рентгеновых лучей осуществлялась при помощи дифференциальных фильтров [2]. Образцы представляли собой стеклянные капилляры, содержащие исследуемое вещество, с толщиной стенок, не превышающей 0,05 *мм*, и диаметром менее оптимального, что давало возможность пренебречь поправкой на поглощение. После заполнения капилляры запаивались и подвергались предварительному испытанию.

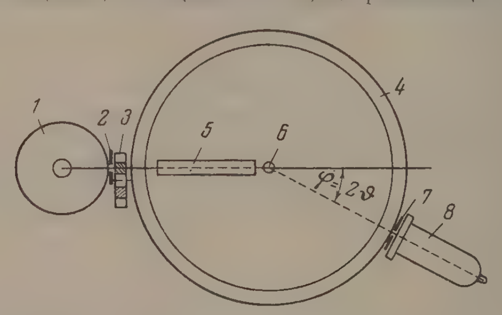


Рис. 1. *1* — рентгеновская трубка; *2* и *7* — щели; *3* — фильтр; *4* — лимб; *5* — коллиматор; *6* — образец; *8* — счетная трубка

Для исследования при обычных углах была сконструирована специальная камера с электрической печкой для подогрева образцов, дававшая возможность производить исследования при желаемых температурах.

Прямоугольные щели коллиматора шириной 0,3 *мм* вырезали узкий пучок рентгеновых лучей, падавших на образец, что уменьшало долю рассеяния стеклом, а также эффективный размер образца. Для измерения относительной интенсивности рентгеновых лучей, рассеянных образцом, использовался счетчик типа РМУ и пересчетная установка типа «Б». Расстояние от центра образца до щели перед счетной трубкой в 6,5 *см* обеспечивало хорошую разрешающую способность установки. Диффракционные углы могли быть измерены с точностью до 1 мин. Принципиальная схема используемой установки приведена на рис. 1.

Напряжение на рентгеновском аппарате и пересчетной установке поддерживалось строго постоянным при помощи стабилизатора типа СН-2.

Для сглаживания пульсаций тока параллельно рентгеновской трубке были включены высоковольтные конденсаторы.

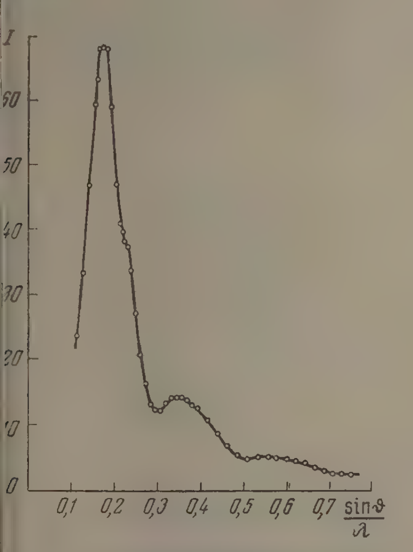
Применение счетчика для регистрации рассеянных рентгеновых лучей позволяло значительно сократить время получения кривых интенсивности по сравнению с фотографической методикой и обеспечивало более высокую точность измерений. Все полученные экспериментальные кривые были исправлены на поляризацию, некогерентное рассеяние и приведены к электронным единицам.

Ниже приведены кривые интенсивности для воды, фенола и системы фенол — вода при температурах 73 и 127° С.

Система фенол — вода исследовалась с концентрацией: одна молекула фенола на восемь молекул воды. Для данной концентрации критическая температура растворения равна 67,5° С.

Кривая интенсивности для воды при температуре 73° С хорошо совпадает с данными других авторов [6]. Данных для кривых интенсивности

ассеянных рентгеновых лучей для воды при температуре 127° C и енола при температурах 73 и 127° C в известной нам литературе не меется.



ис. 2. Кривая интенсивности воды при 73° C

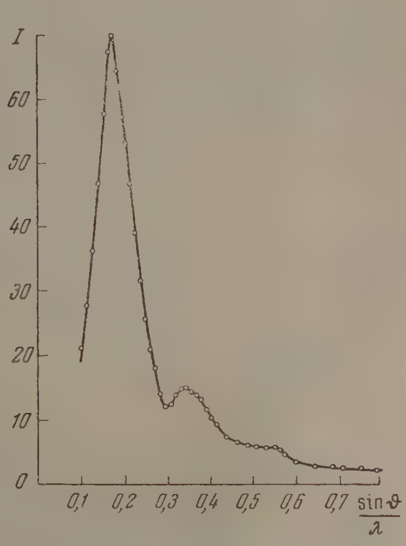
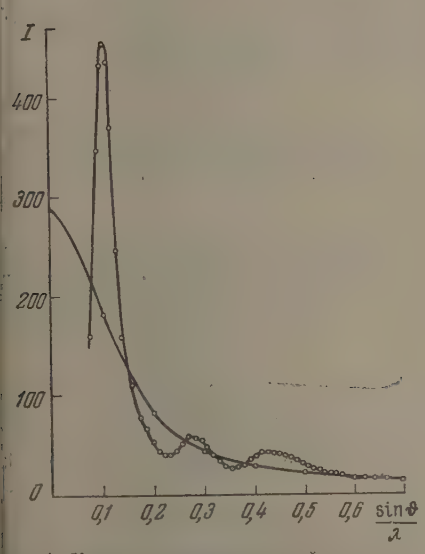


Рис. 3. Кривая интенсивности воды при 127° C



ис. 4. Кривая интенсивности фенола при 73° C

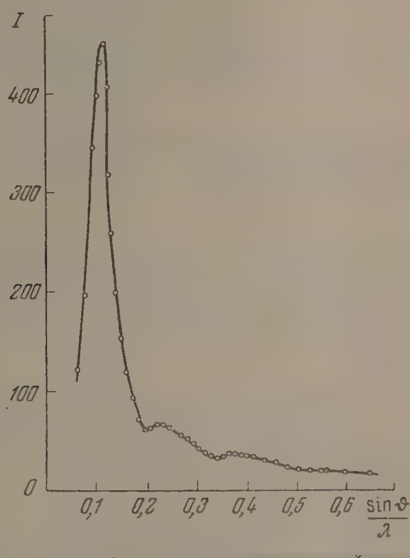


Рис. 5. Кривая интенсивности фенола при 127° C

На кривой интенсивности воды при температуре 73° C (рис. 2) выяв-ены четыре максимума. Второй максимум, соответствующий $\sin\vartheta/\lambda =$ =0,23, еще достаточно хорошо заметный при температуре 73° C, сглажи-ается при 127° C (рис. 3).

Анализ данных рентгенографического исследования воды показывает, го при невысоких температурах ее структура близка к размытой струк-уре льда, обладающей четверной координацией молекул. Упаковке

с четверной координацией молекул, как показали Бернал и Фаулер, отвечают кривые интенсивности со вторым максимумом при тех же углах рассеяния, что и на экспериментальной кривой воды.

Сглаживание второго максимума с повышением температуры обусловлено переходом воды от структуры типа льда к структуре, соответствующей плотно упакованной идеальной жидкости. Рассеивающими центрами в воде в основном являются атомы кислорода, и если интересоваться лишь размерами молекул, то рентгенографически воду можно рассматривать как одноатомную жидкость.

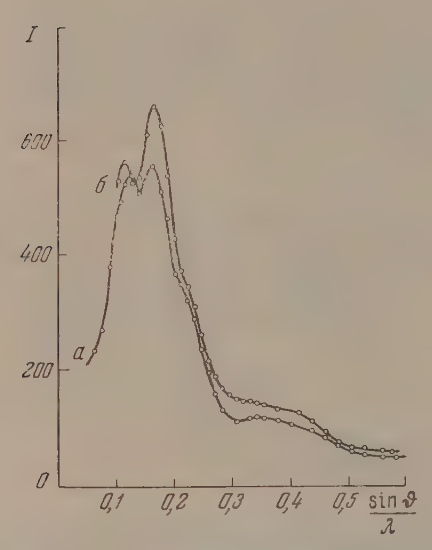


Рис. 6. *а* — экспериментальная кривая раствора фенол — вода; *б* — расчетная кривая системы фенол — вода при 73° С

Рис. 7. *а* — экспериментальная кривая раствора фенол — вода; *б* — расчетная кривая системы фенол — вода при 127° С

Кривые интенсивности рассеянных рентгеновых лучей фенола при температурах 73 и 127° С, приведенные на рис. 4 и 5, имеют три хорошо выраженных максимума. С повышением температуры величина второго и третьего максимумов уменьшается, и они смещаются в сторону малых углов.

Экспериментальные кривые системы фенол — вода при температуре 73 и 127° С, представленные на рис. 6 и 7 (кривые *а*), сопоставлены с расчетными кривыми (кривые *б*), полученными в результате суммирования экспериментальных кривых чистых компонентов с учетом соотношения числа молекул воды и фенола в растворе.

Из рассмотрения кривых *а* и *б* видно, что они достаточно хорошо налагаются одна на другую, и главные максимумы одного и другого компонента разделяются, что наблюдается впервые при рентгенографическом исследовании бинарных систем.

Достаточно хорошее совмещение экспериментальных и расчетных кривых интенсивности раствора фенол — вода, а также разрешение главных максимумов и наличие при температуре 73° С второго максимума воды, обусловленного четверной координацией ее молекул, делает предположение о наличии в растворе областей со структурами исходных компонентов достаточно обоснованным. Высказанное утверждение является справедливым как для температуры вблизи критической, так и значительно выше нее (на 60° С).

К тем же выводам по системе фенол — вода приходят Г. И. Рощина М. Н. Даденкова [7] на основании исследования зависимости интен-вности изотропного рассеяния света от концентрации.

Применение метода интегрального анализа к изучению структурных бразований системы фенол — вода не позволяет сделать каких-либо дежных количественных заключений, ввиду сложности молекул фе-ола.

ВЫВОДЫ

1. Рентгенографическим исследованием системы фенол — вода уста-овлен «квазиэмульсионный» характер раствора.

2. Наличие небольших областей с упаковкой, присущей чистым компо-ентам, наблюдается как вблизи критической температуры растворения, к и выше нее (несколько десятков градусов).

3. Указанные выводы естественно распространить на все двойные идкие системы, имеющие критические температуры растворения.

Днепропетровский государственный университет

Поступила 16.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

В. И. Данилов и И. В. Радченко, ЖЭТФ, 7, 1158, 1937.
В. И. Данилов, Проблемы металловедения и физики металлов, II сборник, 1951.
Н. В. Мохов, Труды Днепропетр. гос. ун-та, 1938.
В. И. Данилов, А. М. Зубко и А. И. Данилова, ЖЭТФ, 19, 242, 1949.
В. М. Чулановский, Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Изд-во Киевск. гос. ун-та, 1954.
J. Morgan, B. E. Warren, Journ. Chem. Phys., 6, 666, 1938.
Г. П. Рощина и М. Н. Даденкова, Доклады АН УССР, 6, 452, 1954.

К ВОПРОСУ О МЕТАСТАННАТЕ СВИНЦА $PbSnO_3$*

Ю. Н. Веневцев и Г. С. Жданов

Кислородные соединения олова широко применяются в качестве до бавок к керамическим сегнетоэлектрикам группы титаната бария. Ука занная возможность кристаллохимически обосновывается способность атомов олова к широкому изоморфному замещению ряда катионов в кри сталлах состава ABO_3 со структурой типа перовскита. Сегнетоэлектри ческие вещества состава A $(B,Sn)O_3$, в которых A = Ba, Pb... и B = Ti,Zr интенсивно исследовались в последние годы [1—6].

Станнат свинца состава $PbSnO_3$, не являющийся сегнетоэлектриком [4] применялся рядом исследователей в качестве одной из компонент тверды растворов, образуемых на основе сегнетоэлектрика $BaTiO_3$ [5,6] ил $PbTiO_3$ [4]. В работе Г. А. Смоленского и А. И. Аграновской [7] была уста новлена спонтанная электрическая поляризация как у образцов состав $PbSnO_3$ при введении в них в небольшом количестве некоторых добавок так и у образцов твердого раствора (Pb, Ba) SnO_3 в широком интервал концентраций. $BaSnO_3$, являющийся одной из компонент этого твердог раствора, так же как и $PbSnO_3$, не является сегнетоэлектриком [8].

В литературе описано несколько попыток и способов получения ста нata свинца состава $PbSnO_3$. Рентгенографические данные об этом станнат не согласуются между собой [8,9]. В связи с изучением структуры и свой ств твердых растворов Pb (Ti, Sn)O_3 и Pb (Zr, Sn) O_3 на основе сегнето электрика $PbTiO_3$ и антисегнетоэлектрика $PbZrO_3$ нами был выясне вопрос о природе соединения, описанного в литературе как $PbSnO_3$

Образцы состава $PbSnO_3$ получались спеканием как спрессованных так и неспрессованных смесей окислов PbO (марки «х. ч.») и SnO_2 (марк «ч. д. а.») при различных температурах. Обжиг проводился в корундовы тиглях, в атмосфере воздуха либо в атмосфере окиси свинца PbO**. Э окись заметно улетучивается уже при температуре 900°С [10], что услож няет работу. Рентгенографические данные (d и I) для всех полученных нам и в Институте химии силикатов АН СССР, образцов совпали с данным Нарай-Сабо [9]. В этой работе станнат свинца получался также спекани окислов. Рентгеновские данные, указанные Кофином [8] для обезво женного станната свинца, полученного путем осаждения из водны растворов с последующим прокаливанием при температуре выше 171°С существенно иные. Ни те, ни другие данные не укладывались в структу ру типа перовскита (a_0, c_0), ни в сверхструктуру (тетрагональная ячейк $a = 2a_0 = 7{,}86$; $c = 2c_0 = 8{,}13$ Å), предложенную в работе [9]. Анали наших рентгенограмм показал присутствие двух фаз: $2PbSnO_3 = Pb_2SnO_4 + SnO_2$ (см. таблицу). Данные для Pb_2SnO_4 взяты из работ Бьюстрома и Вестгрена [11] и из рентгенограммы синтезированного на ми соединения Pb_2SnO_4. Интенсивности рентгеновских линий для этог соединения хорошо согласуются с интенсивностями линий изоморфног сурика Pb_3O_4. Интенсивности линий, отмеченных звездочками, для ста ната свинца несколько выше, чем для сурика. Как показало вычислени структурного множителя, это связано с заменой в структуре Pb_3O_4 ионо Pb^{4+} на ионы Sn^{4+}.

---

* Основные результаты работы были доложены на II Всесоюзном совещании п пьезоэлектричеству в апреле 1955 г. (Москва, Институт кристаллографии АН СССР)

** В атмосфере окиси свинца спекались некоторые образцы состава $PbSnO_3$, при готовлявшиеся в Ин-те химии силикатов АН СССР.

Расшифровка рентгенограммы образца состава $PbSnO_3$

Образец состава $PbSnO_3$				Pb_2SnO_4				SnO_2 [12]	
Данные Нарай-Сабо		Собствен. данные		*hkl*	*d* (Å)		*I* (набл.)	*d* (Å) (табл.)	*I*% (табл.)
d (Å) набл.)	*I* (набл.) ($I_{макс}=10$)	*d* (Å) (набл.)	*I* (набл.) ($I_{макс}=5$)		расч.	набл.			
				110	6,13	—	—	—	—
				200	4,38	—	—		
				210	3,91	—	—		
				201	3,59	—	—		
3,29	10	3,30	5	211	3,29	3,30	5	3,34	100
		3,14	1	—	—	—	—	—	—
		3,07	1	220	3,08	3,06	2		
2,79	6	2,80	2	112	2,82	2,79	3		
2,70	6	2,75	3	310	2,75	2,75	4		
2,62	3	2,63	2					2,64	63
2,53	2—3	2,56	2	202	2,55	2,54	3		
				311	2,52	—	—		
				212	2,45	—	—		
2,42	1	2,40	1	320	2,42	2,41	1		
2,35	1	2,36	1					2,36	18
		2,30	1	—	—	—	—	—	—
2,25	1	2,25	1	321*	2,26	2,25	2		
		2,20	1	222*	2,21	2,20	1		
2,17	1	2,17	1	400*	2,18	2,17	2		
				410	2,11	—	—		
		2,07	1	312	2,07	2,07	1		
				401	2,064	—	—		
2,04	2	{ 2,05	1	330	2,045	2,05	1		
		{ 2,00	3	411	2,00	2,00	3		
1,94	4	{ 1,95	3	420	1,95	1,95	3		
		{ 1,92	1	320	1,92	1,91	1		

В работе [8] указаны температуры начала образования (899°С) и распада (954°С) $PbSnO_3$ при получении его из окислов. Наша проверка показала, что эти указания Кофина являются неверными. В интервале температур от 800 до 1050°С, практически независимо от условий прессования шихты, времени выдержки (45 мин. или 18 час.) и температуры загрузки в печь, образец состава $PbSnO_3$ всегда оказывался двухфазным, состоящим из Pb_2SnO_4 и SnO_2. Двухфазность образцов состава $PbSnO_3$ осталась незамеченной японскими исследователями [4,13], изучавшими систему $PbTiO_3$ —«$PbSnO_3$».

После нагрева соединения Pb_2SnO_4 выше 1050°С рентгенограммы обнаруживают линии только двуокиси олова SnO_2. По данным Г. Г. Уразова, Е. И. Сперанской и З. Ф. Гуляницкой [14] в системе PbO — SnO_2 при 780—830°С в твердой фазе протекает реакция с образованием лишь одного соединения Pb_2SnO_4, которое плавится инконгруэнтно при 1060°С и образует с PbO эвтектику, отвечающую 2,5% SnO_2 и 850°С.

Полученные результаты показывают, что неопознанное Кофином соединение, появляющееся вместе с двуокисью олова при нагреве обезвоженного продукта состава $PbSnO_3$ выше 954°С, представляет собою не что иное, как Pb_2SnO_4.

При загрузке в печь, предварительно нагретую до температуры 1050°С, и обжиге при 1100°С образцов состава $PbSnO_4$ или Pb_2SnO_3, представляющих собой смеси окислов PbO и SnO_2, по нашим рентгеновским данным получаются продукты, состоящие из новой фазы X и двуокиси олова SnO_2 в различных соотношениях. Ввиду того что мы вели получение образцов при таких высоких температурах в атмосфере воздуха, значительная часть окиси улетучилась. Поэтому большее количество фазы X со-

держалось в образце с исходным составом Pb_2SnO_4. Кристаллы фазы X имеют желтовато-зеленый цвет. Фаза X обнаружена также в многофазной области системы $PbTiO_3$ — «$PbSnO_3$» и в наибольшем количестве вблизи границы твердого раствора $Pb(Ti, Sn)O_3$. Сопоставление веса шихты до обжига и после обжига, а также наибольшее содержание фазы X вблизи границы вышеупомянутого твердого раствора указывают на то, что состав этой фазы может быть близок к $PbSnO_3$. Рентгенограмма фазы X показала, что она существенно отлична от рентгенограмм соединений типа перовскита. На рентгенограмме этой фазы, реперные линии которой $d = 2,96$; 1,86 и 1,54 Å, имеется ряд линий, близких к линиям окисла SnO. Однако присутствие свободной окиси олова маловероятно. Рентгенограмма фазы X отлична от рентгенограммы образца $PbSnO_3$, полученного Кофином.

Решающим фактором для образования соединения Pb_2SnO_4 и фазы X является температура загрузки образцов в печь, а не исходный состав, который нами изменялся в пределах от $2PbO \cdot SnO_2$ до $PbO \cdot 2SnO_2$.

ВЫВОДЫ

1. Отмечено различие рентгеновских данных, приведенных для станната свинца $PbSnO_3$ Нарай-Сабо и Кофином.

2. Показана ошибочность выводов Нарай-Сабо как о структуре, так и о возможности получения индивидуального соединения указанного состава путем спекания окислов в интервале от 700 до 800°C.

3. Установлена неправильность данных Кофина о температурах начала образования и распада $PbSnO_3$ при получении его из окислов.

4. Индивидуальное соединение $PbSnO_3$ без добавок при спекании окислов PbO и SnO_2 в интервале температур от 800 до 1050°C при выдержках от 45 мин. до 18 час. не образуется. Получающийся продукт является двухфазным и представляет смесь Pb_2SnO_4 и SnO_2. Наличие спонтанной поляризации у образцов, близких по составу к $PbSnO_3$ в случае введения некоторых примесей, обуславливается образованием при этом соединений со структурой типа перовскита. После нагрева соединения Pb_2SnO_4 выше 1050°C на рентгенограммах обнаруживаются линии только двуокиси олова.

5. В системе PbO — SnO_2 обнаружено появление новой фазы X, и изучены условия, благоприятствующие ее появлению. Присутствие фазы X установлено в образцах многофазной области системы $PbTiO_3$—«$PbSnO_3$».

Физико-химический институт
имени Л. Я. Карпова

Поступила
18.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Смоленский, М. А. Карамышев и К. И. Розгачев, ДАН, 79, 53, 1951.
2. R. H. Dungan, D. F. Kane a. L. R. Bikford, Journ. Amer. Cer. Soc., 35, 318, 1952.
3. W. W. Coffeen, Journ. Amer. Cer. Soc., 36, 215, 1953.
4. Shoichiro Nomura a. Shozo Sawada, Rept. Inst. Sci. a Technol. Univ. Tokyo, 7, 83, 1953.
5. W. W. Coffeen, Trans. Amer. Inst. Elect. Engrs, 72, 704, 1953.
6. W. W. Coffeen, Journ. Amer. Cer. Soc., 37, 480, 1954.
7. Г. А. Смоленский и А. И. Аграновская, ДАН, 97, 237, 1954.
8. W. W. Coffeen, Journ. Amer. Cer. Soc., 36, 207, 1953.
9. Naray-Szabo, Müeguetemi Közlemenyek, № 1, 30, 1947.
10. J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic a. Theoretical Chemistry, 7, 648, 1927.
11. A. Bystrom a. A. Westgren, Arkiv. Kemi, Mineral Geol., 16, № 5, 14, 1—7, 1943.
12. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Изд-во Техн.-теор. литерат., 1952.
13. Shoichiro Nomura, Journ. Phys. Soc., Japan, 10, 112, 1955.
14. Г. Г. Уразов, Е. И. Сперанская и З. Ф. Гуляницкая, Тезисы докладов и выступлений на III Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу, Изд-во АН СССР, М., 1955.

ГРАНИЦЫ ГОМОГЕННОСТИ И ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ СВОЙСТВ КАРБИДНЫХ ФАЗ ТАНТАЛА ОТ ИХ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ

В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт

Исследование строения, термодинамических и других свойств карбидных фаз переменного состава, образованных *ds*-элементами, представляет большой интерес как в теоретическом, так и в практическом отношении [1—7].

Б. Ф. Ормонт неоднократно отмечал, что при исследовании фаз переменного состава в современной химии допускаются существенные ошибки, проистекающие от незакономерности распространения на соединения, которые образуют подобные фазы переменного состава, основных стехиометрических законов химии [1] и валентных соотношений, вытекающих из периодического закона [2]. В результате имеющего место отрыва структурных исследований от термодинамических, даже при изучении подобных систем, обычно строение фаз изучается одними исследователями и на одних препаратах; возникающие в этой системе суммарные химические составы— другими исследователями и на независимо полученных других препаратах; а изучение свойств, в частности, термодинамических — третьими исследователями и опять-таки на независимо полученных препаратах. В результате в сотнях исследований приводятся несопоставимые результаты, обесценивается большой затраченный труд, несмотря иной раз на высокий методический уровень работы. См. Б. Ф. Ормонт [3,4].

Из работ, имеющихся в литературе, известно, что в системе Ta — C возникают две карбидные фазы: кубическая гранецентрированная и гексагональная (табл. 1). Большинство работ [8, 9, 11, 14] являются рентгенографическими: в них определяются, в основном, периоды идентичности. Данных о химических анализах препаратов в работах нет, поэтому неясен вопрос не только о содержании примесей, но даже и о соотношении в препаратах основных компонентов — Ta : $C_{общ}$. Содержание $C_{связ}$ вообще неизвестно.

В некоторых работах [11, 13] произвольно указывается, что состав карбида отвечает стехиометрическому (TaC). В других работах [19] приводятся составы получаемых препаратов без фазовой характеристики. В работе [12] указывается на образование кубического карбида с периодами, изменяющимися от 4,39 до 4,44 Å. Это объясняется образованием твердых растворов Ta в TaC (до состава $Ta_{1,2}C$), причем предполагается, что составу TaC отвечает максимальный из найденных периодов 4,44 Å. Данных о зависимости периодов идентичности от состава и о границах гомогенности фаз нет [15].

Свойства кубического и гексагонального карбида в зависимости от фазового и химического состава не изучались. Исследовавшиеся разными авторами термодинамические свойства: теплоты образования, теплоемкости, энтропии бездоказательно отнесены к одной точке целочисленного состава Ta_1C_1. Например, для теплоты образования до 1954 г. имелись данные: $38 + 5$ *ккал/моль* [13] и 63,8 *ккал/моль* [20, 21] для TaC.

Из приведенных выше литературных данных следует, что одни авторы исследовали составы полученных продуктов, не зная структуры возникающих фаз, другие — изучали строение этих фаз рентгеновскими и другими методами, не связывая строения и состава с физическими и термодинамическими характеристиками. Это не позволяло установить подлинные границы гомогенности фаз переменного состава. Оставались неизученными зависимости термодинамических и других свойств таких фаз от их состава

Таблица 1

Фаза переменного состава с кубической гранецентрированной элементарной ячейкой

Автор	Год опубликования	Период идентичности в Å	Состав	Границы гомогенности фазы
Ван-Аркель [8]	1924	4,56	Данных нет	Данных нет
Беккер и Эберт [9]	1925	4,49	» »	» »
Гольдшмидт [10]	1927	4,427	» »	» »
Шварц и Зумма [11]	1932	4,4460±0,0005	Приписано составу TaC	» »
Бургерс и Бозарт [12]	1934	От 4,39 до 4,44	Данных нет	» »
Мак-Кенна, Смайс и Уолтер [13]	1936	4,4450	Произвольно приписано составу TaC	» »
Фревел [14]	1942	4,446	Данных нет	» »
Эллинджер [15]	1943	От 4,445 до 4,56(?)	» »	От 5,5 до 6,2 вес. % (рис. 4, *в*)
Ковальский и Уманский [16]	1946	4,4442±0,0010	$C_{общ}$ — 6,12% $C_{св}$ — 6,09% Примеси без учета O_2 и N_2 до 1%	Данных нет
Крайнер и Конопицкий [17]	1947	4,453±0,0002	Данных нет	» »
Нортон и Маури [18]	1949	4,457±0,001	» »	» »

Фаза переменного состава с гексагональной элементарной ячейкой

Автор	Год опубликования	Период идентичности в Å	Состав	Границы гомогенности фазы
Бургерс и Бозарт [12]	1934	$a = 3,091 + 0,01$ $c = 4,93 \pm 0,007$ высказано предположение о наличии высокотемпературной модификации, существующей выше 2000° C	Приписано составу Ta_2C	Данных нет
Эллинджер [15]	1943	c/a от 1,60 до 1,62 Указание Бургерса и Бозарта о наличии 2 модификаций не подтвердилось	Данных нет	От 3,1 до 3,3 вес. % (рис. 4, *в*)

и строения, свойства смеси произвольно приписывались чистой фазе переменного состава и т. п. При характеристике химических реакций, в которых участвовали карбиды тантала, произвольно пользовались уравнениями и химическими формулами с целочисленными стехиометрическими коэффициентами, не всегда отвечавшими действительности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы: а) металлический тантал с содержанием Та 99,78%, б) спектрально чистый хильгеровский тантал, в) чистейший графит (99,9%С, остальное влага).

Контроль исходных материалов проводился химическим и рентгеновским методами. Сжигание навески спектрально чистого тантала и тантала 99,8% дало привес, отвечающий теоретическому. Рентгеновское исследование методами асимметричной и обратной съемки на CuK_{α}-излучении показало, что тантал спектрально чистый и тантал химически чистый, имеющие кубическую центрированную элементарную ячейку, показывают периоды $a = 3{,}306_6$ и $3{,}307_6$ Å (обратная съемка) в среднем $3{,}307_1$ Å $= 3{,}308_8$ kX.

Графит имеет гексагональную элементарную ячейку с периодами $a = 2{,}46_5$ Å, $c = 6{,}69_9$ Å, $c/a = 2{,}72$.

Синтез карбидов. В нашей работе мы получали чистые карбиды тантала из порошков заряженного водородом тантала и графита [19].

Синтез осуществлялся в вакуумной кварцевой печи с угольным нагревателем, описанной в работе [22]. Исходные порошки равномерно перемешивались и спрессовывались в штабики. Перед синтезом печь многократно промывалась очищенным аргоном, затем откачивалась. Синтез проводился при $p = 10^{-2}$ *мм* рт. ст. и температуре 2100° С, которая замерялась оптическим пирометром с точностью ±10° С. Препараты сначала нагревались до 2100° С 2 часа, затем после взятия средней пробы еще 4 часа. Рентгенограммы, снятые после 2-часового спекания смесей, заведомо содержащих избыток углерода, обнаруживали линии β-фазы. После дальнейшего 4-часового спекания β-фаза, взаимодействуя с избытком углерода, полностью переходила в γ-фазу. Таким путем был синтезирован ряд образцов карбидов разного химического состава.

Для выяснения зависимости состава карбидов от условий получения был проведен ряд синтезов и другими путями: взаимодействием атомного пара тантала с графитовой иглой в высоком вакууме, взаимодействием танталовой нити и жести с углеводородами в печах с омическим и индукционным нагревом, взаимодействием тантала с углеродом в печи Таммана с кристаллизацией карбидов из расплавленного алюминия. Кроме того, было проведено плавление кубических карбидов для того, чтобы выяснить, имеет ли место изменение состава и строения фазы. Плавление (при 4150° К) проводилось в собранной нами печи [23], основанной на принципе электрической дуги. В качестве материала для электродов были взяты прямоугольные штабики из кубического карбида тантала (γ-фаза).

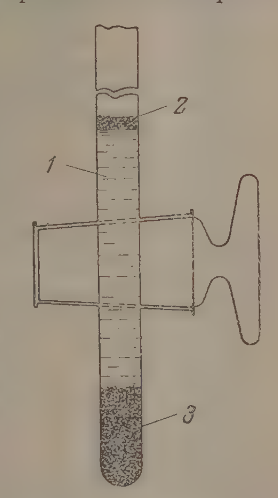


Рис. 1. *1* — иодистый метилен; *2* — свободный углерод; *3* — порошок карбида тантала

Химический анализ. Препараты после синтеза измельчались, просеивались, и те, которые имели заведомо большой избыток углерода, подвергались разделению по разности удельных весов. Для этого мы применили прибор, сделанный из обычного вакуумного крана, один отросток которого запаивался (рис. 1). В качестве тяжелой жидкости применялся иодистый метилен.

Промежуточные и конечные продукты синтеза контролировались химическим и рентгеновским фазовым анализом. Химический анализ проводился на тантал, свободный и общий углерод и азот. Вследствие большого атомного веса тантала содержание общего углерода в синтезированных препаратах было всего от 0,3 до 7% и даже при навесках порядка

200—400 *мг* составляло от одного до нескольких миллиграмм. Учитывая наличие в нашем распоряжении очень малых количеств весьма чистых материалов и необходимость вести исследования в микромасштабе, мы разработали микрометодику определения общего и свободного углерода.

Микрометодика определения общего содержания углерода состояла в сжигании карбидов тантала и в поглощении углекислого газа в сконструированном нами поглотительном приборе [24] раствором $Ba(OH)_2$ с обратным титрованием соляной кислотой в присутствии фенолфталеина без отфильтрования осадка углекислого бария [25].

Определение свободного углерода проводилось растворением связанного углерода в смеси плавиковой и азотной кислот с последующим сжиганием углерода и определением CO_2 методом микро- и ультрамикрогравиметрического титрования, в свое время разработанного Б. Ф. Ормонтом и уточненного применительно к углероду в данном исследовании [25, 26].

Определение тантала в карбидах проводилось: а) по разности: навеска карбида минус общий углерод и б) по привесу пятиокиси после сжигания. Обе величины хорошо сходились. Нами принималось среднее значение. Контрольное определение азота, проведенное по методике, описанной в работе [27], показало, как и следовало ожидать, отсутствие азота. Суммарные результаты химических анализов приводятся в табл. 2. Как видно из вышеприведенных данных, сумма % Ta + % $C_{общ}$ сходилась к 100% с точностью $\pm 0{,}15\%$, что также свидетельствовало об отсутствии в препаратах кислорода и азота в количествах, выходящих за пределы точности анализа на Ta и C.

В табл. 2 суммарные составы приводятся в кавычках, так как они не характеризуют действительного состава фаз.

Рентгеновский фазовый анализ. Фазовый состав всех синтезированных препаратов контролировался методом асимметричной съемки на камерах РКУ, диаметром 86 *мм*. Съемка проводилась в основном на излучении Cu K_α $\lambda = 1{,}5418$ Å (с отфильтрованием CuK_β-излучения при помощи никелевого фильтра) и, частично на CoK_α, $\lambda = 1{,}7902$ Å.

Препараты наносились в виде порошков, просеянных через сито 325 меш, на тонкие стеклянные волоски толщиной 0,15 *мм* при помощи коллодия, причем толщина слоя препарата обычно не превышала в среднем 0,1 *мм*. Индицирование рентгенограмм гексагональной фазы проводилось с использованием кривых Хэлла. Параметры решетки определялись аналитическим способом.

На основании ряда рентгенограмм карбидных фаз построена штрихдиаграмма, показанная на рис. 2. Из нее видно, что система Ta—C четырехфазная: 1) α-фаза — тантал или раствор углерода в тантале, имеющая кубическую центрированную элементарную ячейку; 2) β-фаза — карбиды с гексагональной элементарной ячейкой; 3) γ-фаза — карбиды с кубической гранецентрированной элементарной ячейкой: 4) δ-фаза — графит.

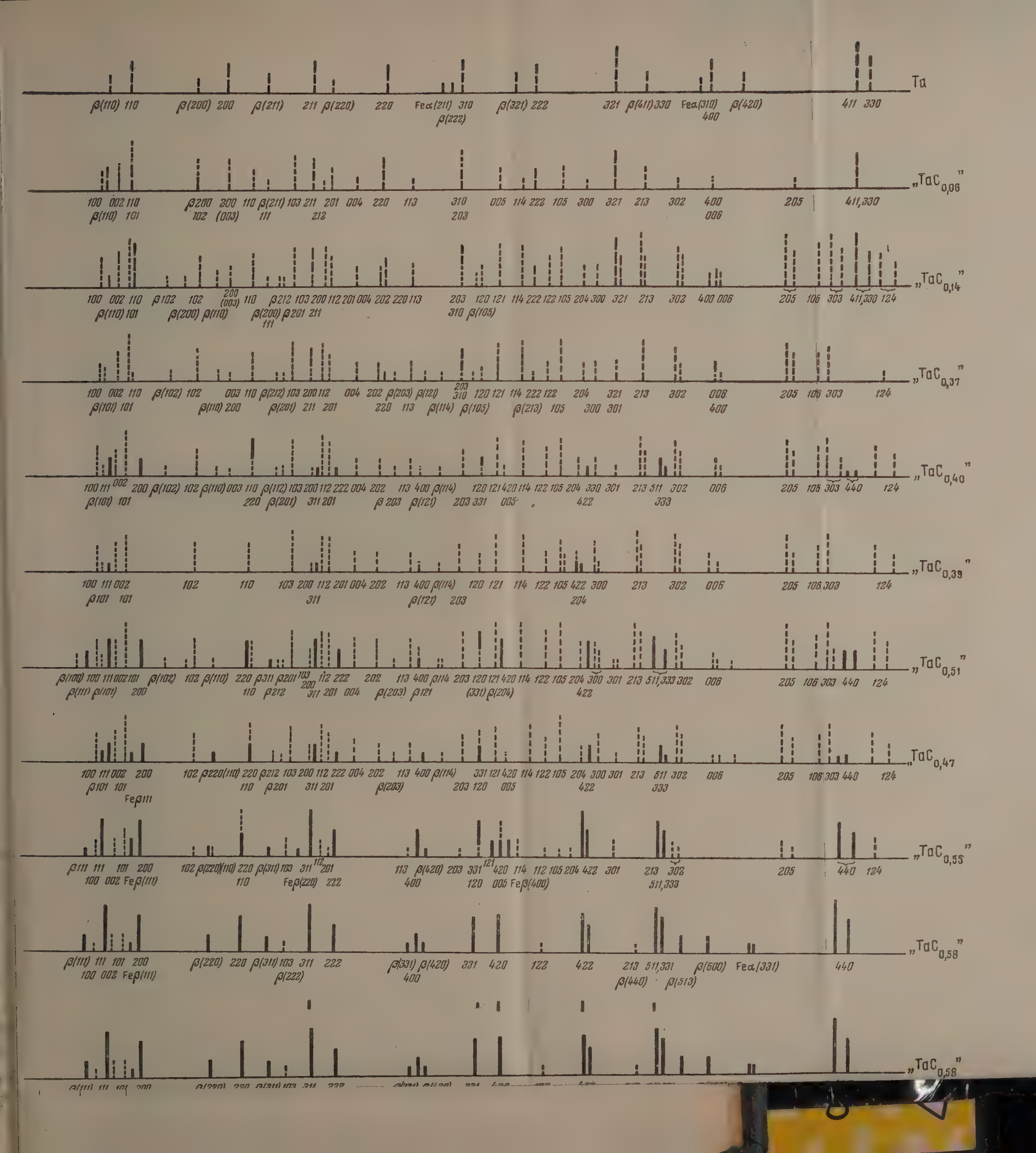
Точность вычисления периодов идентичности была: $\Delta a = 0{,}0005$ Å (для Ta); 0,0008 Å (для $TaC_{0,82}$, γ-фаза); 0,001 Å (для «$TaC_{0,39}$», β-фаза). Съемка проводилась без термостатирования, поскольку имевшие место колебания комнатной температуры $\pm 2°$ C не влияли на точность определения периодов до 0,0005 Å.

Так как рентгенограммы карбидов тантала (γ-фаза) и тантала, снятые на CuK_α излучении, имеют не совсем обычный вид—задние линии значительно более интенсивны, чем передние, мы рассчитали теоретические значения интенсивностей и сравнили с наблюденными. Было обнаружено хорошее соответствие (табл. 3).

Прецизионное определение периодов идентичности α,β- и γ-фаз проводилось методом обратной съемки с использованием камер Закса и ВРС. Обратная съемка по Заксу осуществлялась при расстоянии от пленки до образца 96,02 *мм*, которое определялось из рентгенограммы чистейшего алюминия, проявленной одновременно с другими рентгенограммами. Съемка проводилась при температуре 20°±2° C. Образец готовился нанесением тонкого слоя порошка препарата на толстую бумагу и покрытием сверху слоем коллодия. Выбор излучения проводился соответствующим расчетом прецизионных углов. Съемка проводилась сериями для каждой фазы. Экспозиция выдерживалась одинаковой на всех рентгенограммах одной и той же серии. Проявление проводилось вертикальным способом по 6—8 пленок одновременно. Пленки сушились в одинаковых условиях.

В случае β-фазы, где величина изменения параметров a и c невелика, съемка проводилась на камере высокой разрешающей способности (ВРС) [28] при расстоянии, от образца до пленки, равном 236,4 *мм*. Точность определения периодов решетки: для Ta $\Delta a = 0{,}0002$ Å; для γ-фазы, $\Delta a = 0{,}0004$ Å, для β-фазы, $\Delta a = 0{,}0003$ Å; $\Delta c = 0{,}0005$ Å.

Об определении границ гомогенности фаз и их строения. На основании сопоставления данных химического и рент



Ta
„TaC0,06"
„TaC0,14"
„TaC0,37"
„TaC0,40"
„TaC0,39"
„TaC0,51"
„TaC0,47
„TaC0,55"
„TaC0,58"
„TaC0,58"

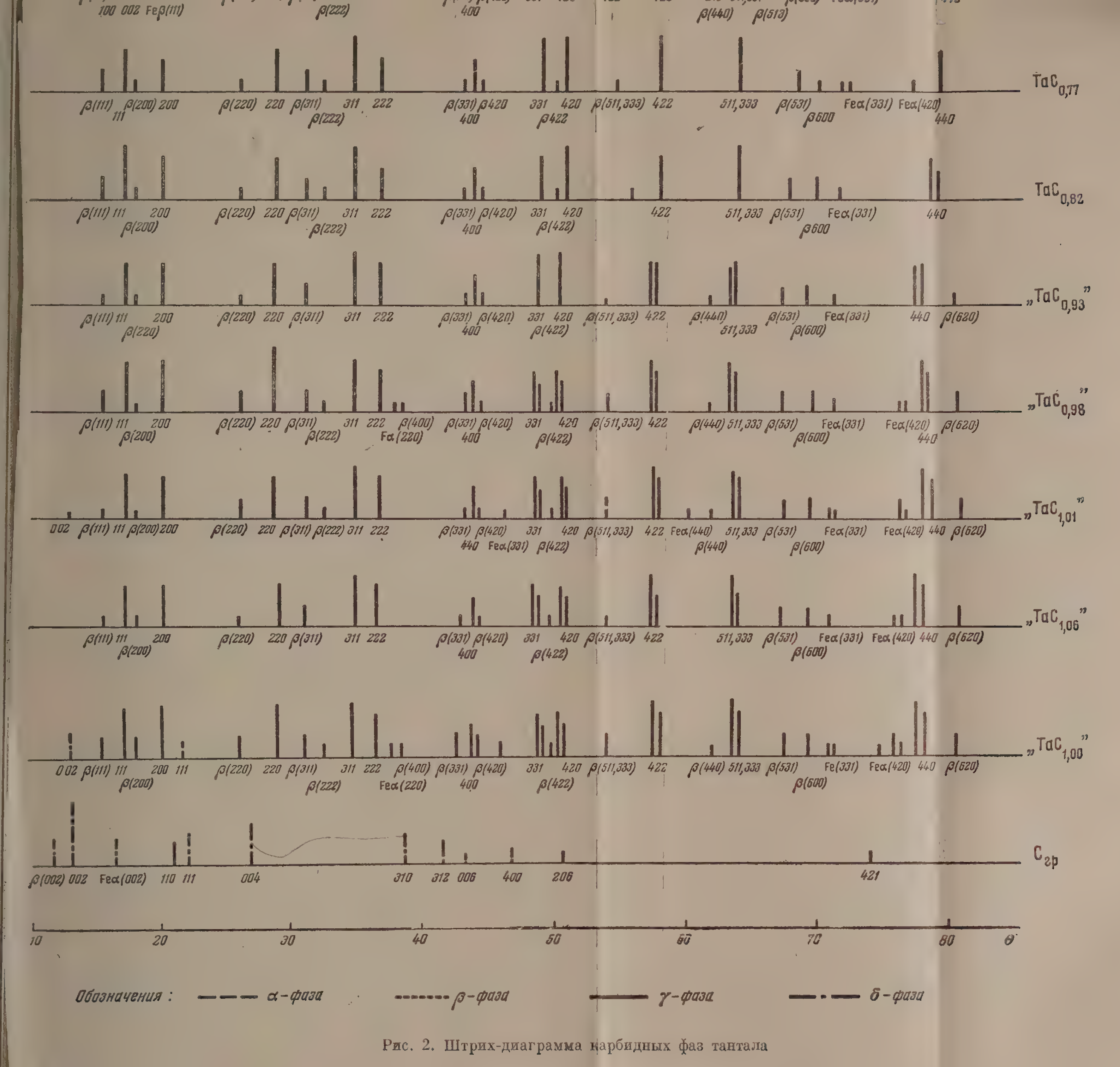


Рис. 2. Штрих-диаграмма карбидных фаз тантала

Химический состав в вес. %				Сумма Ta + $C_{общ}$	Δ до 100%	Суммарный состав препарата «TaC» общ	Соотношение концентраций фаз*	Состав препаратов на основе химических и рентгеновских данных**
Ta	$C_{общ}$	$C_{своб}$	$C_{св}$					
99,39	0,41	нет	0,41	99,80	—0,20	«$TaC_{0,06}$»	α : β — 10 : 1	$10TaC_{0,03}$ + $1TaC_{0,38}$ = 11«$TaC_{0,06}$»
99,28	0,71	нет	0,71	99,99	—0,01	«$TaC_{0,11}$»	α : β — 3 : 1	$3TaC_{0,02}$ + $1TaC_{0,38}$ = 4«$TaC_{0,11}$»
98,93	0,91	нет	0,91	99,84	—0,16	«$TaC_{0,14}$»	α : β — 2 : 1	$2,2TaC_{0,03}$ + $1TaC_{0,38}$ = 3,2«$TaC_{0,14}$»
97,40	2,45	нет	2,45	99,85	—0,15	«$TaC_{0,37}$»	α : β — 1 : 15	$1TaC_{0,03}$ + $15TaC_{0,38}$ = 16«$TaC_{0,37}$»
97,19	2,51	нет	2,51	99,70	—0,30	«$TaC_{0,39}$»	β : γ — 20 : 1	$20TaC_{0,38}$ + $1TaC_{0,58}$ = 21«$TaC_{0,39}$»
97,46	2,59	пет	2,59	100,05	-|-0,05	«$TaC_{0,40}$»	β : γ — 15 : 1	$15TaC_{0,38}$ + $1TaC_{0,58}$ = 16«$TaC_{0,40}$»
97,26	3,03	нет	3,03	100,29	+0,29	«$TaC_{0,47}$»	β : γ — 15 : 1	$15TaC_{0,46}$ + $1TaC_{0,58}$ = 16«$TaC_{0,47}$»
96,37	3,27	нет	3,27	99,64	—0,36	«$TaC_{0,51}$»	β : γ — 12 : 1	$12TaC_{0,50}$ + $1TaC_{0,58}$ = 13«$TaC_{0,51}$»
96,39	3.52	нет	3,52	99,91	—0,09	«$TaC_{0,55}$»	β : γ — 1 : 3	$1TaC_{0,46}$ + $3TaC_{0,58}$ = 4«$TaC_{0,55}$»
95,80	3,88	0,22	3,66	99,64	—0,36	«$TaC_{0,61}$»	β : γ — 1 : 15	$1TaC_{0,50}$ + $15TaC_{0,59}$ = $16TaC_{0,58_5}$ + $0,04C_{графит}$
95,16	4,83	нет	4,83	99,99	—0,01	$TaC_{0,77}$	Только γ-фаза	$TaC_{0,77}$
94,82	5,19	нет	5,19	100,01	+0,01	$TaC_{0,82}$	Только γ-фаза	$TaC_{0,82}$
94,63	5,28	0,26	5,02	99,91	—0,09	«$TaC_{0,84}$»	γ + δ	$TaC_{0,80}$ + 0,04C графит
93,97	5,81	0,49	5,32	99,78	—0,22	«$TaC_{0,93}$»	γ + δ	$TaC_{0,85}$ + 0,08C графит
93,98	6,09	0,55	5,54	100,07	+0,07	«$TaC_{0,98}$»	γ + δ	$TaC_{0,89}$ + 0,09C графит
93,52	6,23	0,56	5,67	99,75	—0,25	«$TaC_{1,00}$»	γ + δ	$TaC_{0,91}$ + 0,09C графит

* На основе химических анализов и рентгеновских данных по относительной интенсивности линий и прецизионным значениям периодов идентичности.

** Точность в определении индекса при C равна ±0,02.

Таблица 3

Расчетные данные для вычисления относительной интенсивности линий рентгенограммы карбида тантала — $TaC_{0,82}$ (γ-фаза)

$CuK_\alpha = 1{,}5418$ Å, $a = 4{,}4393 \pm 0{,}0008$ Å

hkl	θ°	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$	$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}$	p	f_1	f_2^*	$(f_1-f_2)^2$	$(f_1+f_2)^2$	$e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}$	A	Относительная интенсивность: расчетн. в %	Относительная интенсивность: наблюден.
111	17°32′	0,195	19,3	8	60,2	2,52	3327		0,999	$1{,}9\cdot10^{-4}$	23,0	о. с.
200	20°22′	0,226	14,0	6	58,0	2,25		3630	0,998	$2{,}4\cdot10^{-4}$	17,2	с.
220	29°28′	0,319	6,2	12	50,5	1,74		2729	0,997	$5{,}3\cdot10^{-4}$	25,2	о. с.
311	35°12′	0,374	4,1	24	46,7	1,60	2034		0,996	$7{,}4\cdot10^{-4}$	34,6	о. с.
222	37°02′	0,391	3,7	8	46,0	1,57		2270	0,995	$8{,}1\cdot10^{-4}$	11,5	ср.
400	44°11′	0,4521	2,84	6	42,1	1,47		1898	0,994	$10{,}6\cdot10^{-4}$	8,1	ср.
331	49°16′	0,4915	2,73	24	40,1	1,41	1497		0,992	$12{,}5\cdot10^{-4}$	28,7	о. с.
420	51°00′	0,5041	2,75	24	39,7	1,39		1688	0,992	$13{,}7\cdot10^{-4}$	35,5	о. с.
422	58°21′	0,5521	3,20	24	37,7	1,30		1521	0,990	$17{,}1\cdot10^{-4}$	46,5	о. с.
511 333	64°26′	0,5851	4,0	24 8 32	36,5	1,25	1243		0,989	$19{,}8\cdot10^{-4}$	73,4	о. о. с.
440	79°04′	0,6373	10,2	12	34,8	1,20		1296	0,986	$27{,}2\cdot10^{-4}$	100,0	о. о. с.

* Значение атомного фактора для углерода приводится с поправкой, учитывающей статистическое заполнение атомами углерода 82% мест в четырехкратнопримитивной кубической гранецентрированной решетке атомов C.

рновского анализа установлено: 1) фазовый состав карбидов, 2) зависи-
ость периодов идентичности от состава для каждой фазы (рис. 3) (для
-фазы) (табл. 4), 3) границы гомогенности фаз (рис. 4).

Границы гомогенности фаз. При содержании углеро-
а от 0 до 5,22 вес. % химический анализ не обнаруживает свободного
рафита (δ-фазы), и весь связанный углерод входит в состав α-, β- или
-фаз. Выше 2,46% связанного углерода α-фаза на рентгенограммах ис-
езает и до 3,71% углерода рентгенограммы обнаруживают β + γ-фазы.
т 3,71 до 5,22% углерода β-
аза на рентгенограммах не
аблюдается, не видны линии
акже и δ-фазы. Препараты
рактически являются одно-

Рис. 3

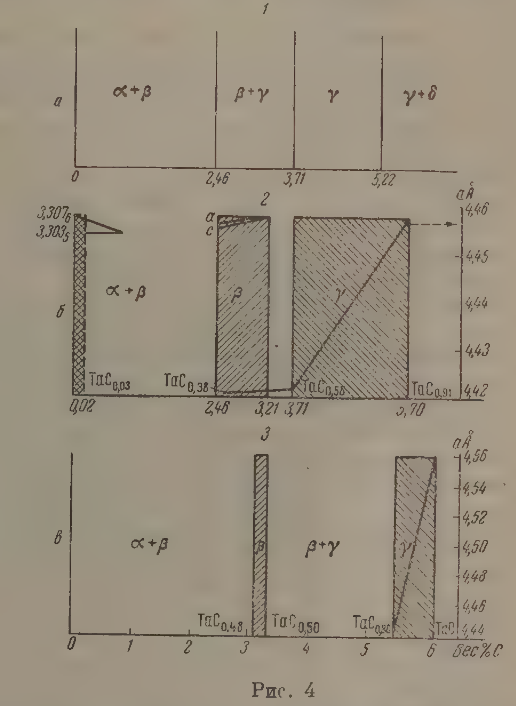


Рис. 4

Рис. 4. *1* — области существования фаз судя по рентгенограммам (данные Смирновой); *2* — границы гомогенности фаз (данные Смирновой); *3* — границы гомогенности фаз (данные Эллинджера [15]); α, β, γ, δ—обозначения фаз

фазными. Наконец, выше ~5,2% С на рентгенограмме появляются кроме линий γ-фазы линии графита и препараты являются, судя по рентгенограмме, двухфазными. Обычно в литературе [29, 30] границы гомогенности фаз определяются по появлению, судя по рентгенограмме, двухфазных областей. Но такая характеристика системы, с нашей точки зрения, является случайной, в большой мере зависящей от кинетических причин и не определяющей действительные границы гомогенности фаз. Например, в двухфазной области β + γ может идти перераспределение углерода между двумя фазами до исчезновения одной из них в соответствии с требованиями термодинамики.

Для того чтобы охарактеризовать действительные границы гомогенности фаз, нужно не только констатировать наличие линий фазы на рентгенограмме, но и установить зависимость периодов идентичности от состава при помощи прецизионного фазового анализа и с учетом относительной интенсивности линий и данных химического анализа установить значения индекса x в формуле вещества. Установленные таким образом границы гомогенности фаз, показанные на диаграмме *б* рис. 4, значительно отличаются от границ гомогенности на диаграмме *а* рис. 4. На диаграмме *б*

показаны также изменения периодов идентичности γ-фазы с химическим составом. Характеристика отдельных фаз дается нами ниже.

α-Фаза — кубическая центрированная, в которой углерод практически не растворим, во всяком случае не более чем от Ta_1C_0 до $Ta_1C_{0,03 \div 0,02}$, т. е. в границах точности анализа. Период идентичности при этом колеблется от $3{,}303_5$ до $3{,}306_6$ Å $\pm$ 0,0002 Å.

Очень малая растворимость углерода в α-фазе представляет интерес с той точки зрения, что в настоящее время широко распространены [31] в кристаллохимии взгляды Хэгга [32]. В соответствии с геометрической моделью твердый раствор образуется, если отношение $\frac{r_{\text{неметалл}}}{r_{\text{металл}}} < 0{,}59$. В нашем случае, хотя отношение $r_C/r_{Ta} \ll 0{,}59$, тем не менее растворимость $C_{\text{графит}}$ в тантале практически ничтожна. Как указывал в свое время Б. Ф. Ормонт [33], образование твердых растворов внедрения, вопреки Хэггу, должно определяться структурными и термодинамическими, а не только геометрическими факторами. Решающее значение имеет не радиус атома, а его физическое строение и прежде всего наличие незаполненных d-уровней, а также термодинамические факторы.

β-Фаза — гексагональная. Установлена сравнительно широкая область гомогенности от $TaC_{0,38\pm0,02}$ до $TaC_{0,50\pm0,02}$.

Согласно литературным данным, изменение периодов идентичности β-фазы не было обнаружено в пределах точности определения. Нами была сделана попытка выявить границы гомогенности β-фазы по составу и удалось обнаружить довольно широкую область гомогенности. В найденных нами пределах $TaC_{0,38}$ — $TaC_{0,50}$ различия в концентрации углерода очень велики и повлекли за собой уже заметные различия a и c. Расчет рентгенограмм (полученных асимметричным методом) по линиям (106) (205) для препаратов, отвечающих нижней и верхней границам фазы, привел к значениям, показанным в табл. 4, где даются также периоды, полученные на камере ВРС. Следовательно, a и c незначительно растут с увеличением концентрации углерода. Верхняя граница β-фазы сходится с $TaC_{0,50}$, что позволяет рассматривать β-фазу в основном, как структуру вычитания, главным образом, с частично незаполненными позициями углерода в соответствии с точкой зрения, принятой в нашей лаборатории. Поэтому общераспространенные формулы типа $Ta_{2,2}C$ нельзя считать правильными, так как не имеет места внедрение избытка Ta в решетку Ta_2C.

γ-Фаза — кубическая гранецентрированная. Экспериментально установлено, что в данных условиях удается получить препараты γ-фазы, границы гомогенности которой лежат в очень широких пределах от $TaC_{0,58\pm0,02}$ до $TaC_{0,91\pm0,02}$ (с вероятным простиранием верхней границы до Ta_1C_1). Период идентичности при изменении состава в указанном интервале значительно меняется от $4{,}420_6$ до $4{,}456_4$ Å. Зависимость

Таблица 4

γ-Фаза

Состав	Формульный [3] («мол.»)вес M	Период идентичн. a Å	Объем эл. яч. $v = a^3$ Å^3	σ_x плотность, рассчитанная (рентгеновск.)
$TaC_{0,58}$	187,85	4,420	86,35	$14{,}44_5$
$TaC_{0,80}$	190,49	4,444	87,76	$14{,}41_5$
$TaC_{0,90}$	191,69	4,455	88,42	$14{,}39_8$
TaC	192,89	(4,466)	(89,07)	$(14{,}37_8)$

Таблица 4 (*продолжение*)

β-Фаза

Состав	Формульный [3] («мол.») вес M	Периоды идентичности a, Å	c, Å	c/a	Объем эл. яч. Å³	Плотность рентг. σ_x	Примечание
$TaC_{0,38}$	185,44	3,1012	4,9372	$1,592_0$	41,11	$14,97_7$	Камера ВРС (обратная съемка)
		$3,101_3$	$4,936_7$	$1,591_8$	41,12	$14,97_5$	Асимметричный метод
$TaC_{0,50}$	186,88	3,1042	4,9410	$1,591_7$	41,23	$15,05_0$	Камера ВРС
		$3,104_4$	$4,943_0$	$1,592_2$	41,25	$15,04_3$	Асимметричный метод

основном линейная с небольшими отклонениями от закона Вегарда, ис. 3, где x — коэффициент в формуле TaC_x. Периоды меняются с сотавом не только в пределах однофазной области, судя по рентгенограмме, о также и в двухфазных $\gamma + \beta$ и $\gamma + \delta$, вопреки правилу фаз, по кинетиеским причинам: образование второй фазы может иметь место раньше, ем первая достигнет состава границы гомогенности системы.

В условиях нашей работы приходилось добавлять значительный изыток графита, добиваясь дальнейшего растворения графита в кубичесом карбиде. Однако нам не удалось получить карбид тантала с целочисенными коэффициентами — Ta_1C_1 ни одним из примененных нами меодов синтеза. Наиболее легко получались составы от $TaC_{0,80}$ до $TaC_{0,85}$, оторым отвечал период того же порядка ($a = 4{,}445$ Å), что и приводиый в литературе якобы для состава Ta_1C_1.

При плавлении кубического карбида в вольтовой дуге [23] происхоило обезуглероживание препарата с изменением состава от $TaC_{0,90}$ о $TaC_{0,85}$ с уменьшением периода идентичности от 4,455 до 4,44 Å. Это ает основания предположить, что многие предыдущие авторы, вероятно, акже не имели дела с карбидами стехиометрического состава.

В 1954 г. появилась после нашей статьи [5] статья Шенберга [34] по выполненным в лаборатории Хэгга исследованиям тройных систем Та— — C — N, Та — C — O, Та — N — O. Шенберг сообщает о получении Ta_2C и TaC в графитовой трубке в вакуумной печи сопротивления при температуре 1800° С. Химический анализ препарата в целом и отдельных фаз не приводится. Повидимому, Шенберг принимает найденные Эллинджером [15] данные. В то же время Шенберг произвольно приписывает обоим карбидам формулу с целочисленными химическими коэффициентами, что неправильно. Поэтому найденные им периоды идентичности обеих фаз, которые колеблются: для γ-фазы от $a = 4{,}403$ Å до $a = 4{,}456$ Å; для β-фазы от $a = 3{,}094$ Å, $c = 4{,}918$ Å; $c/a = 1{,}590$ до $a = 3{,}111$ Å; $c = 4{,}948$ Å, $c/a = 1{,}590$, на основании его исследования, не могут быть приписаны конкретным составам фаз *.

О п р е д е л е н и е п л о т н о с т и. До сего времени в теории реального кристалла безоговорочно принималось, что с увеличением количества незанятых атомами узлов решетки плотность кристалла падает.

---

* Сильно заниженные в [34] по сравнению с нашими значения a для нижней границы области гомогенности γ-фазы (4,403 Å) заставляют подозревать наличие в препаратах кислорода. Аналогичное явление наблюдалось в нашей лаборатории при исследовании карбидов титана TiC_x с малыми значениями x. Период для верхней границы (4,456 Å) наблюдается не у TaC, а у $TaC_{0.91-0.92}$. Этот состав и в нашей работе был предельным, достигнутым синтезами в описанных выше условиях (см. табл. 4)

В действительности, эта точка зрения в общем виде неправильна. В случае TaC_x как раз можно было ожидать по рассмотренным в [6] причинам обратного хода плотности. Это представляло существенный теоретический интерес.

Рентгеновские и пикнометрические плотности α-, β- и γ-фаз определялись в зависимости от состава. Пикнометрические плотности порошков определялись при помощи вакуумной методики. Для γ-фазы σ_x и σ падают с увеличением содержания углерода, т. е. действительно имеет место обратный ход плотности* (рис. 5 и табл. 4). Для β-фазы с увеличением содержания углерода плотности растут.

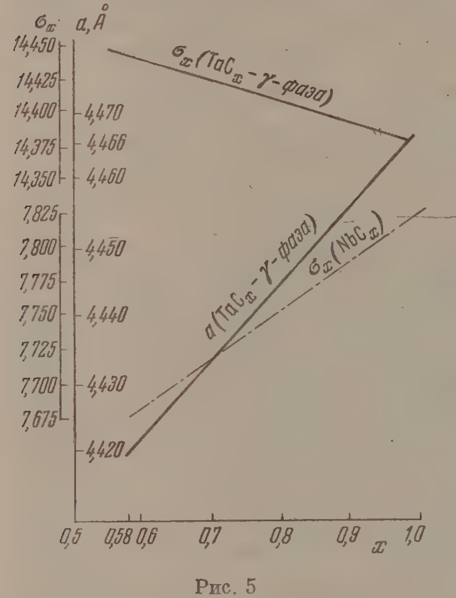


Рис. 5

Определение теплот образования карбидов тантала. В литературе имеются термохимические характеристики, бездоказательно приписываемые однофазному кубическому карбиду и притом стехиометрического состава TaC. Это относится к определениям: теплоты образования TaC = 38 + 5 *ккал* [13], 63,8 *ккал* [20], теплоемкости Cp = =8,764 *ккал/град·моль* при 294,5° и 8,79 при 298° и энтропии—10,10 энтр.ед/моль [35] при T = 294,5° K**. Но в действительности карбиды тантала имеют не стехиометрический состав и не всегда однофазны. Результаты работ [13,20, 35] используются в современных обзорах и справочниках [21, 38, 39]. Такой метод исследования, типичный для современной термодинамики фаз переменного состава, является серьезной ошибкой.

Сказанное относится к карбидам не только тантала (см. [40]), а вообще, ко многим классам веществ, образующих фазы переменного состава.

Калориметрическое исследование проводилось нами в микрокалориметре с микробомбой типа Крокера — Малера.

При нахождении условий сжигания тантала и карбида тантала выяснено, что полнота сгорания достигается при давлении 10—15 *атм* кислорода и проведении сжигания следующим образом: на дно кварцевого тигелька клали батистовый кружок, к которому привязывалась поджигающая нитка, причем порошок карбида или тантала рыхло насыпался на этот кружок.

Принимаемое обычно давление порядка 30 *атм* не обеспечивает полноты сгорания, а повышение давления ухудшает результаты. Это вызвано слишком активным горением тантала и его карбидов, при котором образующаяся пятиокись тантала оплавляется на поверхности образца, препятствуя дальнейшему горению. Часть не успевшего сгореть вещества выносится из тигля бурной реакцией. Понижение давления до 15 *атм* приводит к образованию рыхлой, не сплавившейся Ta_2O_5, не препятствующей полноте горения.

---

* Предыдущие же исследователи считали, что максимальная плотность должна быть у состава, близкого к TaC.

** В работе [13] препараты принимались двухфазными, но вторая фаза произвольно принята за графит, ее содержание установлено произвольно как избыток углерода против стехиометрического состава TaC. Теплота горения Ta не определялась, а была взята 249 *кал/г-атом* из работы [36]. В то же время значения этой величины в разных исследованиях [37] колеблются от 238 до 248 *кал/г-атом* с поправкой на современный атомный вес Ta. Это, очевидно, связано с составом Ta и, в частности, с содержанием трудно отделимого ниобия, сильно завышающего теплоту горения.

Тепловое значение калориметра определялось по бензойной кислоте с теплотой :рения 6329 *кал/г* (Институт метрологии). Для теплоты горения железной проволо- і и хлопчатобумажной нити брались табличные значения теплот горения 1600 и 52 *кал/г* соответственно. Начальный и конечный периоды были по 5 мин. (10 отсче- в), главный 8—10 мин. Вводилась поправка на среднюю температуру метастатиче- :ого термометра и на теплообмен калориметра по формуле Реньо — Пфаундлера — :ова [41]. Тепловое число калориметра было найдено равным 993,8$\pm$1,1 *кал/град*, е. 0,1%.

Теплота горения графита по уравнению $C + O_2 = CO_2$(94,05 *ккал* при $p =$ 1 *атм* и $T = 298°$ К) нами была взята на основании [42].

Теплота сгорания металлического тантала была определена нами эк- :периментально, ввиду того что имеющиеся в литературе значения рас- одятся на $\sim$ 10 *ккал/г-атом*. Контрольные определения теплоты горения антала дали среднее значение — $\Delta H = 240{,}0 \pm 0{,}4$ *ккал/г-атом*. Полнота орения: 99,8%. Поправка на содержание 0,1% Nb учтена.

Далее были определены теплоты горения смеси Ta + $[C]_x$ и карби- ов $[TaC_x]$ (достигающие, например, для состава $TaC_{0,90}$ значений 324,0 оответственно 293,9 *ккал/моль*).

Сжигавшиеся нами препараты либо являлись чистыми карбидными азами, либо представляли собой смесь $\gamma + \delta$, либо $\gamma + \beta$, либо $\beta + \alpha$-фаз. родукты сжигания подвергались химическому микроанализу [25] и рецизионному рентгеновскому анализу на содержание несгоревшего угле- ода (в случае карбидов), тантала и пятиокиси тантала в твердой фазе и а содержание CO в газообразной фазе и азотной кислоты в растворе. Ана- изом газовой фазы установлено отсутствие CO во всех случаях. Рентге- овский анализ показал, что при горении карбидов разных составов бразуется пятиокись тантала той же структуры, что и при горении ме- аллического тантала (т. е. в обоих случаях с острыми линиями под динаковыми углами θ, что свидетельствовало об одинаковом конечном оставе, строении и состоянии Ta_2O_5, образовавшейся при горении как а, так и его карбидов). В случае неполноты сгорания наблюдались также иннии карбида.

Химический анализ показал, что в остатке после сжигания карбидов омимо Ta_2O_5 имеется несгоревший карбид и углерод (даже при полноте горания 99—98%), причем соотношение Ta/C в остатке отличалось г соотношения в исходном карбиде — наблюдалось запаздывание выго- ания углерода и обогащение несгоревшего остатка углеродом.

Широко распространенное в литературе введение поправки на непол- оту горения карбидов по проценту привеса продукта горения при по- торном прокаливании без определения остаточного углерода является сточником больших ошибок, так как помимо присоединения кислорода меет место выгорание значительных количеств несгоревшего углерода, одержание которого в продукте горения должно обязательно опреде- яться микроанализом. Например, при соотношениях несгоревших а : C = 4,5 : 1 вообще никакой привес наблюдаться не может при лю- ом количестве несгоревшего продукта (к танталу присоединится столь- о же кислорода, сколько выгорит углерода).

Данные по сжиганию карбидов тантала сведены в таблицы. Для при- ера дана табл. 5.

Зависимость теплот образования от состава для β- и γ-фаз показана а рис. 6. Изменение — ΔH_f в пределах γ-фазы значительно: от 18 до 2 *ккал/моль*, в пределах β-фазы от 15 до 17 *ккал/моль*.

Зависимость $\Delta H = f(x)$ не является строго линейной. Линейная экст- аполяция от $TaC_{0,80}$ через $TaC_{0,89}$ до TaC дает — $\Delta H_{298} = 38$ *ккал*. ринимая же линейную зависимость — $\Delta H = f(x)$ в пределах $TaC_{0,58}$ — - $TaC_{0,89}$ и до TaC, находим — $\Delta H°_{298} = 34$ *ккал*. Средняя — $\Delta H°_{0,58} =$ = 36 *ккал*. Точность калориметрического определения (сходимость араллельных опытов) $\pm$ 0,6 *ккал/моль*. Но точность калориметрической арактеристики фаз переменного состава вопреки Хэмфи [40,43] не опре-

деляется точностью калориметрического измерения, прежде всего точно-стью установления в TaC значения индекса x. Несмотря на ее высокую точ-ность, в нашем случае меньше ($\pm 0,02$), вследствие большой теплоты горения C, перемещения точки по абсциссе на $\pm 0,02$ и ординате на $\pm 0,06$ *ккал/моль* могут дать общую неточность порядка до 1,5—2 *ккал/моль* в интервале $TaC_{0,40}$ до $TaC_{0,90}$. Для TaC (экстрапо-лированное значение ΔH°_{298}) точность калориметрической характеристи-ки, вероятно, даже $\sim \pm 3$ *ккал/моль*. Это требует соответствующей ос-торожности в интерпретации хода кривой.

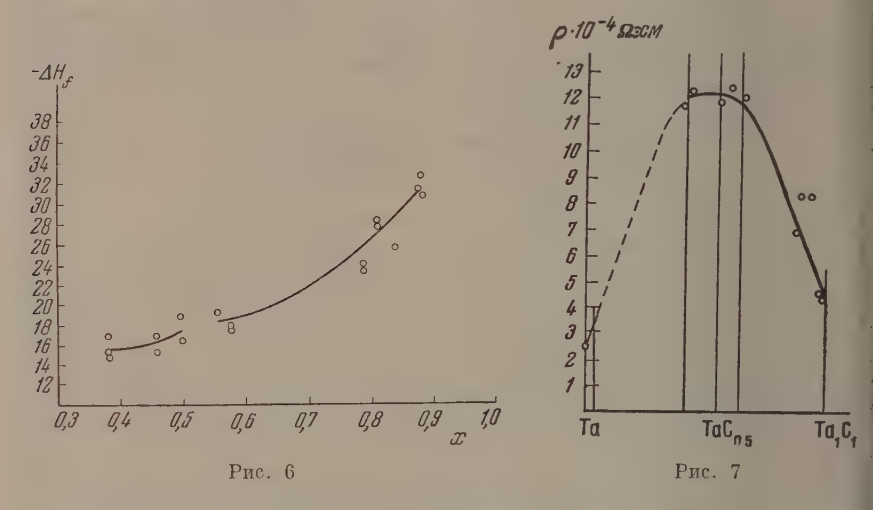


Рис. 6 Рис. 7

Для определения изменения свободной энергии мы имеем одно лиш литературное значение [35] энтропии $S_{294,5} = 10,1$ энтропийной единиц для «TaC». Рассчитанные нами по уравнению Истмена значения энтропи (табл. 6) хорошо совпадают с найденной Келли [35] энтропией «Ta((вероятно, относящейся к $TaC_{0,85}$), что дает повод считать их надежным в пределах $\pm 0,5$ энтропийных единицы. Значения свободной энерги образования (ΔG°_{298}) карбидов сильно меняются с составом (табл. 6 Используя эти данные, находим, что β-фаза в присутствии свободно углерода в стандартных условиях термодинамически неустойчива. С став Ta_1C_1 должен быть термодинамически устойчив.

Определение электропроводности карбидо тантала. Ориентировочное определение зависимости электропрово ности порошков от состава показало (рис. 7), что удельное сопротивлени имеет максимум в области β-фазы и изменяется сравнительно немног В пределах γ-фазы оно уменьшается с увеличением содержания углерод но остается более высоким, чем в случае чистого тантала. Такой х диаграмм удельного сопротивления наблюдался в работах школы Курнак ва на примере исследования металлических сплавов, где максимум кривой плавкости отвечает перитектической точке. В нашем случае β-фа отвечает перитектической точке [15].

Определение шлифспособности. Одним из наибол часто применяемых методов характеристики механических свойств хру ких порошков является метод определения шлифспособности, котора как было показано советскими учеными [44], позволяет рассматрива отношение к шлифованию двух разных кристаллов, как меру отношен их поверхностных энергий. Мы проводили основные испытания по поте веса кварцевого пестика (некоторые испытания были проведены на топаз корунде). Пестик вставлялся в зажим вертикального штока, свобод двигавшегося вдоль вертикальной оси. Пестик под нагрузкой 500 г пр

Таблица 5

Препарат карбида $TaC_{0,89}$ + 0,09 С графит

№ по пор.	№ опытов / Термохимические данные	1	2	3
1	Навеска карбида тантала, *мг*	588,3	587,3	611,1
	а) тантала, *мг*	552,5	551,6	572,7
	б) углерода общего, *мг*	35,8	35,7	38,4
	в) углерода свободного, *мг*	3,2	3,2	4,8
2	Наблюдаемое повышение температуры в °С	0,929	0,918	0,979
3	Поправка на температуру выступающего столбика ртути	—0,002	—0,002	—0,003
4	Поправка на теплообмен	+0,013	+0,009	+0,016
5	Исправленное повышение температуры	0,940	0,925	0,992
6	Суммарный тепловой эффект горения Q, калорий	934,2	919,3	985,8
7	Поправка на тепло, вносимое горением железной проволоки, в калориях	25,9	26,6	27,8
8	Поправка на тепло, вносимое хлопчатобумажной нитью и батистовым кружком, в калориях	30,0	29,3	32,7
9	Теплота горения навески карбида Q', калорий	878,3	863,4	925,3
10	Не сгорело Та (анализ по привесу) в *мг*	20,9	25,3	17,6
11	Не сгорело $C_{общ}$ (анализ на $C_{общ}$) в *мг*	1,9	2,2	1,7
12	Сгорело Та, *мг*	531,6	526,3	555,1
13	Сгорело $C_{общ}$, *мг*	33,9	33,5	36,7
14	Теплота горения смеси Та + $C_{общ}$ (см. [12 и 13]) Q'', *кал/навеска*	967,2	957,0	1020,1
15	Теплота образования карбида $Q'' - Q'$, *кал/навеска*	88,9	93,6	94,8
16	Теплота образования карбида TaC_x, кал/моль— $-\Delta H_f^*$	30,3	32,2	30,9
	$-\Delta H_{f\ средн}$, *кал/моль*	31,1±0,6		

* Поправки на $(\partial\Delta E/\partial p)_T$ и на переход $\Delta H_{293} \rightarrow \Delta H°_{298}$ не вводим, так как они ничтожны по сравнению с погрешностью опыта.

Таблица 6

Химический и фазовый состав	$\Delta H°_{298}$, *ккал*	$S°_{298}$, энтропийных ед.			$\Delta S°_{298}$ реакции	$\Delta G°_{298}$, *ккал*
		Тантал	Углерод	TaC_x		
TaC	(—36,0)*	—9,94	—1,36	+10,14	—1,16	(—35,7)*
$TaC_{0,90}$	—31,7	—9,94	—1,22	+10,36	—0,80	—31,5
$TaC_{0,80}$	—25,5	—9,94	—1,09	+10,53	—0,50	—25,4
$TaC_{0,70}$	—21,5	—9,94	—0,95	+10,46	—0,43	—21,4
$TaC_{0,60}$	—18,7	—9,94	—0,81	+10,27	—0,48	—18,6
$TaC_{0,50}$	—17,0	—9,94	—0,68	+ 9,93	—0,69	—16,8
$TaC_{0,40}$	—15,5	—9,94	—0,54	+ 9,72	—0,76	—15,3

* При пересчете свободной энергии на 1 *г-экв* углерода, имеем для: TaC — 35,7, $TaC_{0,90}$ — 35,0, $TaC_{0,80}$ — 31,8, $TaC_{0,70}$ — 30,4, $TaC_{0,60}$ — 30,9 *ккал*, с точностью ±2 *ккал*, а для TaC ±3 *ккал* (см. выше).

жимался к кварцевой (топазовой или стеклянной) чашке, установленной во вращающийся держатель. Скорость вращения была ~ 2 *об/сек* Число оборотов для всех опытов принималось равным 5000.

Навески брались в количествах, прямо пропорциональных плотности с таким расчетом, чтобы в испытании участвовали равные объемы сравниваемых веществ. Сначала определялась шлифспособность корунда (Al_2O_3) и карборунда (SiC). Затем была определена шлифспособность карбидов тантала. На один образец проводилось в среднем 5—6 определений. Все препараты были получены в совершенно одинаковых условиях (взаимо-

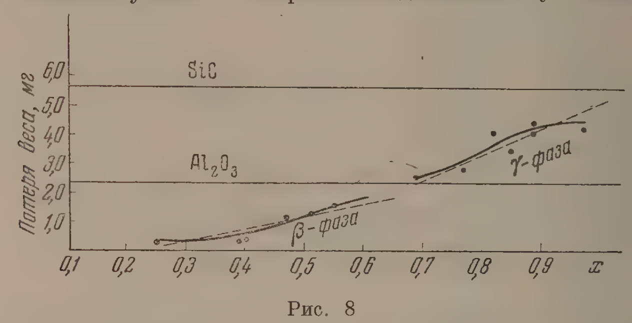


Рис. 8

действие углерода с танталом при 2000° С в течение 6 час.) и имели одинаковую величину зерна (40—60 μ), в результате ситового рассева. Сходимость опытов равна ± 10—15%. Зависимость между шлифспособностью и составом карбида показана на графике (рис. 8).

Шлифспособность кубической фазы значительно выше гексагональной, а в пределах кубической фазы с увеличением содержания углерода быстро растет. При оценке полученных данных нельзя упускать из виду, что наши препараты являлись реальными кристаллами с значительным количеством дефектов 1-го и 2-го рода, снижающих механические свойства препаратов.

ВЫВОДЫ

1. Критически рассмотрены литературные данные, относящиеся к системе Та—С.

2. В соответствии с задачами нашего исследования проведен синтез карбидов разными методами.

3. Разработан ряд методов анализа (микро- и ультрамикрометоды определения общего и свободного углерода). Проведен анализ полученных препаратов на содержание Та, $C_{общ}$, $C_{своб}$.

4. Применены методы рентгеновского фазового анализа (асимметричный и обратной съемки на камерах Закса и ВРС).

5. Установлены действительные границы гомогенности фаз в системе Та— С. Подчеркнуто, что для этой цели необходим прецизионный рентгеновский фазовый анализ с выявлением зависимости межплоскостных расстояний от химического состава фазы, а также учет количественного соотношения фаз в системе на основании оценки относительной интенсивности линий.

Показано, что в двухфазной, судя по рентгенограммам, области в нашем случае на практике наблюдается довольно значительное изменение периодов идентичности по кинетическим причинам. В соответствии с этим нами показано, что плотность γ-фазы падает с увеличением количества не занятых углеродом узлов и является максимальной не для TaC, как полагали предшествующие авторы, а для $TaC_{0,58}$. Такой ход подтвержден и пикнометрическими данными. Показано, что γ- и β-фазы являются структурами вычитания.

6. Определены теплоты горения Та и карбида Та и теплоты образования последних в зависимости от фазового и химического состава. Установлено, что изменение ΔH^0_{298} с составом в пределах гомогенности фазы меняется на $\sim 50\%$ для кубического и на 10 % для гексагонального карбидов, достигая (для кубического) отклонений ΔH^0_{289} в пределах $\sim$20 *ккал/моль*.

Показано, что в присутствии свободного углерода β-фаза в стандартных условиях термодинамически неустойчива в отношении перехода в γ-фазу.

7. Показано, что относительная шлифспособность наших несплавленных препаратов γ-фазы по кварцу превышает шлифспособность корунда; напротив, шлифспособность β-фазы меньше, чем шлифспособность корунда. В пределах области гомогенности фазы шлифспособность растет с увеличением содержания углерода. Для кристаллов с минимальным количеством дефектов следует ожидать более высоких значений шлифспособности.

8. Ориентировочно изучалась зависимость электросопротивления фаз от их состава.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
20.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Ормонт, Журн. общ. химии, **19**, 210, 1949.
2. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ, 1950, Техтеоретиздат, М., стр. 19.
3. Б. Ф. Ормонт. Современное состояние учения о химическом индивиде и некоторые основные законы химии. Доклад на III Всесоюзном совещании по физико-химическ. анализу. М., 1955; Журн. неорганич. химии, **1**, № 7, 1956.
4. Б. Ф. Ормонт. О фазах переменного состава в химии карбидов. Доклад. на III Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу. М., 1955.
5. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, ДАН, **96**, 557, 1954.
6. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, ДАН, **96**, 1017, 1954.
7. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, ДАН, **100**, 127, 1955.
8. A. E. van Arkel, Physica, **4**, 286, 1924.
9. K. Becker, F. Ebert, Zs. Phys., **31**, 268, 1925.
10. V. M. Goldschmidt, SBI 146, 1927.
11. M. Schwarz, O. Summa, Metallw., **12**, 298, 1933.
12. W. G. Burgers, J. C. M. Bosart, Zs. anorg. Chem., **216**, 209, 1934.
13. P. M. McKenna, Ind. Eng. Chem., **28**, 767, 1936.
14. L. Frevel, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **14**, 687, 1942.
15. F. H. Ellinger, Trans. Amer. Soc. Metals, **31**, 89, 1943.
16. А. Е. Ковальский, Я. С. Уманский, Журн. физ. химии, **14**, 332, 1940.
17. H. Krainer, K. Konopicky, Berg-u-Hüttenmann Monatsh., Montan Hochschule, Leoben, **92**, 166, 1947.
18. J. T. Norton, A. L. Mowry, Journ. of Metals, **1**, 133, 1949.
19. E. Friederich, L. Sittig, Zs. anorg, Chem. **144**, 174, 1925.
20. R. E. Alexander, M. C. Sanz, Report AL 203, North American Aviation Inc., LosAngeles, May 28, 1947.
21. L. Brewer, L. A. Bromly, P. W. Gilles, N. L. Lofgren, Обзор в термодинамическом томе манхэттенского проекта атомной энергии The Chemistry and Metallurgy of Miscellanous Materials, Thermodynamics (Division IV Plutonium project Record, vol 19B). Ed by Laur. L. Quill, N.Y. 1950.
22. В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт, В. А. Эпельбаум, Журн. физ. химии, **29**, 627, 1955.
23. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, Журн. общ. химии, **26**, 958, 1956.
24. Б. Ф. Ормонт и В. И. Смирнова, Журн. анал. химии, **9**, 364, 1954.
25. В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт, Журн. анал. химии, **9**, 359, 1954.
26. Б. Ф. Ормонт, ЖРФХО, **11**, 355, 1929, Zs. anal. Chem. **75**, 209, 1928.
27. Б. Ф. Ормонт и А. Самойлов, Zs. anal. Chem., **102**, 20, 1935.
28. М. А. Гуревич и Б. Ф. Ормонт, Журн. техн. физики, **26**, 1106 1956.
29. П. Эрлих, Zs. Elektrochem., **45**, 362, 1939.
30. Г. Брауэр и К. Цапп, Zs. anorg. Chem., **277**, 129, 1954.
31. О. Гассель, Кристаллохимия, 1936, стр. 146, и след.; В. М. Гольдшмидт, Кристаллохимия, 1937, стр. 50; Р. К. Эванс. Введение в кристаллохимию, 1948, стр. 145 и след.

32. G. Hägg, Zs. phys. Chem., **12**, 33, 1931.
33. Б. Ф. Ормонт. Acta phys. chim. URSS, **4**, 432, 1936; Усп. химии, **5**, 829, 1936; Сборник работ по физ. химии, М., 1947, стр. 74.
34. N. Schönberg, Acta Chem. Scandinav., **3**, 620, 1954.
35. K. K. Kelley, Journ. Amer. Chem. Soc., **62**, 818, 1940.
36. J. E. Moose, S. W. Parr, Journ. Amer. Chem. Soc., **46**, 2656, 1924.
37. A. Sievers, A. Gotta, Zs. anorg. allg. Chem. **187**, 155, 1930. Landolt Phys. chem. Tabellen, 1927, s. 838; von B. Nehmann, C. Kröger, H. Kunz, Zs. anorg. Ch. **218**, 379, 1934; G. Becker, W. A. Roth, Zs. phys., A **167**, 16, 1933.
38. F. R. Bichowsky, F. D. Rossini, The Thermochemistry of chemical Substances, 1936. Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинский, Термические константы неорганических веществ. Nat. Bur. of Standards Cim. 500, 1952.
39. Г. А. Меерсон и Я. С. Уманский, Изв. Сект. физ. химич. анализа ИОНХ, **22**, 104, 1953.
40. G. L. Humphry, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 2261, 1951.
41. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, изд. МГУ, 1954.
42. E. D. Frazen, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., **33**, 447, 1944; Nat. B. Stand. Circ. № 500, 1952.
43. G. L. Humphry, Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 978, 1954.
44 В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, Томск, Изд-во «Красное знамя», 1937, стр. 391.

СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ДЕЙСТВИИ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

А. И. Чернова, В. Д. Орехов и М. А. Проскурнин

Изучение действия ионизирующих излучений на водные растворы красителя метиленового голубого представляет значительный интерес для радиационной химии в связи с высокой реакционной способностью этого вещества по отношению к окислительным и восстановительным продуктам радиолиза воды. Еще ранними исследованиями П. П. Лазарева и некоторых других исследователей был открыт эффект необратимого обесцвечивания раствора красителя под действием солнечного и ультрафиолетового света [1,2]. Позднее Я. Л. Шехтман с сотрудниками [3] установили, что обесцвечивание содержащих воздух растворов красителя под действием рентгеновских лучей имеет выход в несколько десятых молекулы на 100 eV. Эти авторы обнаружили, что процесс обесцвечивания может быть подавлен полностью введением в раствор значительных концентраций (0,01 *M*) таких веществ, как глюкоза, гидрохинон или глицерин. Дей и Штейн [4,5] указали на важную роль молекулярного кислорода, связывающего восстановительную часть продуктов радиолиза воды (атомарный водород). Как показано одним из этих авторов [6], радиационно-химическое восстановление метиленового голубого можно осуществить, облучая его раствор в отсутствие воздуха при введении достаточного количества вещества, связывающего радикалы OH, например, 0,5% бензоата натрия. В своих исследованиях [7] мы применили с той же целью добавку глюкозы в концентрации $10^{-2}M$. В этом случае на восстановление одной молекулы красителя тратятся два атома водорода, а выход достигает 1,5 молекулы на 100 eV.

По последним данным Штейн [8], применяя в качестве защитного вещества этиловый спирт и бензоат натрия, при более высоких концентрациях (от 0,1 до 0,5 *M*) получил значение выхода обратимого обесцвечивания красителя в 5,2 молекулы на 100 eV. Этот автор объясняет столь высокое значение выхода восстановления красителя участием в реакции как атомов водорода, так и органических радикалов, возникающих под действием свободных гидроксилов, что, естественно, должно привести к удвоению выхода.

Поскольку сенсибилизация процесса восстановления осуществляется рядом различных по химическому характеру веществ (бензоат натрия и этиловый спирт в опытах Штейна, глюкоза в наших опытах), то нам представляется более правдоподобным допущение о прохождении сопряженной реакции восстановления метиленового голубого с окислением защитной добавки свободными гидроксилами. В этом случае в сопряженные процессы вовлекается несколько больше десяти радиолизованных молекул воды. Кроме того, объяснение Штейна, предполагающего полное использование в восстановлении красителя обеих компонентов радиолизованной воды, не вполне состоятельно и по другой причине. Приводимая им цифра в 5,2 восстановленной молекулы красителя превышает число первично ионизированных молекул воды (около 3,7 молекулы), в то время, как из-

вестно, для превращения окрашенной (хинонной) формы красителя в бесцветную (лейко-форму) требуется затрата двух восстановительных эквивалентов.

Нами установлено [7], что наличие в растворе значительной концентрации ($10^{-3} M$) акцептора атомов водорода, конкурирующего с метиленовым голубым, приводит к реакции необратимого радиационно-химического окисления молекулы метиленового голубого свободными гидроксилами с выходом в 1,6 молекулы на 100 eV.

Таким акцептором, сенсибилизирующим окисление красителя, является ион Fe^{3+}. Если защитные вещества в растворе отсутствуют и облучение проводится в инертной атмосфере, т. е. описанные выше процессы окисления и восстановления протекают одновременно, то окраска обесцвеченного под действием излучения раствора метиленового голубого частично восстанавливается при стоянии его на воздухе.

Описанные ниже эксперименты посвящены дальнейшему изучению поведения метиленового голубого в присутствии таких добавок, как Fe^{3+} и Fe^{2+} в слабокислой и сильнокислой средах. Целью работы было выяснение влияния условий опыта на процессы радиолитических превращений красителя и конкурентную способность растворенных веществ в их реакциях с атомами H и радикалами OH.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Источник γ-излучения, применявшийся в настоящей работе, содержал около 40 *г-экв* радиоактивного Co^{60}. Все опыты проводились в ампулах описанной ранее конструкции [7]. Средняя мощность дозы по объему раствора в ампуле составляла 30 r/сек. Исследуемые растворы содержали от $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ до $2{,}5 \cdot 10^{-4} M$ красителя метиленового голубого и от $1 \cdot 10^{-2}$ до $3N$ серной кислоты. Концентрация красителя определялась фотоколориметрически при помощи фотоколориметра ФЭК-М.

Во всех анализах измерялась концентрация только окрашенной формы красителя. Часть растворов содержала добавку соли Мора ($10^{-2} M$) или соль окиси железа ($2 \cdot 10^{-4} M$). Количественное определение трехвалентного железа в растворе метиленового голубого проводилось при помощи роданида аммония по методике, описанной в литературе [9]. Инертная атмосфера при облучении растворов в ампулах создавалась продуванием азота. Для удаления примеси кислорода азот из баллона подвергался специальной очистке. Продолжительность облучения варьировалась в пределах 60 мин., что соответствует максимальному значению поглощенной раствором энергии равной 100 *кr/мл*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Краситель метиленовый голубой, находясь в слабокислом водном растворе в условиях воздействия ионизирующих излучений, способен, с одной стороны, восстанавливаться атомами водорода, переходя в бесцветную лейко-форму (гидрирование). С другой стороны, молекулы красителя подвергаются окисляющему действию свободных радикалов OH, причем реакция эта, в отличие от первой, ведет к необратимому обесцвечиванию раствора.

Как уже показано ранее [7], каждая из указанных реакций может быть проведена в чистом виде, т. е. при почти полном подавлении другой, только в специально подобранных условиях опыта. Для этого в раствор вводятся защитные вещества, связывающие соответственно окислительную или восстановительную компоненты продуктов радиолиза воды.

Необходимым условием при проведении радиационно-химического восстановления метиленового голубого является также отсутствие в растворе молекулярного кислорода, препятствующего протеканию процесса

гидрирования красителя. Образующийся при взаимодействии молекул кислорода с атомами водорода радикал HO_2 в кислой среде совершенно не обладает восстановительными свойствами. Наоборот, при окислении ионов закиси железа этот радикал вступает в окислительные реакции, хотя и не способен окислять бензол и другие ароматические соединения [10].

При введении в раствор красителя защитной антиокислительной добавки, глюкозы, в концентрации $10^{-2}\,M$ и создании инертной атмосферы выход восстановления метиленового голубого повышается до 1,5 молекул на 100 eV, что соответствует по схеме реакции

$$\left[(CH_3)_2N - C_6H_3 \overset{N}{\underset{S}{\lessgtr}} C_6H_3 = N(CH_3)_2 \right]^+ \xrightarrow{+2H} \left[(CH_3)_2N - C_6H_3 \overset{NH}{\underset{S}{\lessgtr}} C_6H_3 - NH(CH_3)_2 \right]^+$$

связыванию двух эквивалентов атомарного водорода на 100 eV. Таким путем вовлекается в реакцию значительная часть восстановительных продуктов ионизированных молекул воды.

Как указывалось выше, Штейну, применявшему в качестве защитных антиокислительных добавок бензоат натрия и этиловый спирт, удалось повысить выход восстановленного красителя до 5,2 молекул на 100 eV [8].

Очевидно, что такая величина выхода не может быть обусловлена участием в процессе одних только восстановительных продуктов ионизации воды, даже если предположить, как это делает Штейн, что свободные гидроксилы, взаимодействуя с защитной добавкой, дают органические радикалы, восстанавливающие краситель.

Если принять объяснение Штейна, остается непонятным, каким образом радикалы столь различных веществ, как спирт и бензоат, действуют на метиленовый голубой совершенно одинаково, обеспечивая одинаковые выходы обратимого восстановления. Кроме того, даже при участии в процессе восстановления красителя, кроме H атомов еще OH радикалов, что не доказано экспериментально, необходимо допустить образование более чем пяти ионизированных молекул воды, что превосходит принятую цифру (3, 6).

Более правдоподобно, по нашему мнению, как отмечалось выше, предположить протекание сопряженных реакций восстановления красителя атомами водорода и окисления защитной органической добавки свободными гидроксилами. Высокие выходы сопряженных реакций такого типа обусловлены вовлечением в радиационно-химический процесс возбужденных молекул воды. Последние практически не участвуют в нем при обычных условиях из-за быстрой потери энергии возбуждения или недостаточной продолжительности жизни образуемых из них активных продуктов. Нам удалось установить условия протекания подобных сопряженных реакций с вовлечением возбужденных молекул воды на примерах окисления соли Мора в концентрированных растворах кислоты [11] и восстановления нитрата в щелочной среде в присутствии глюкозы [12].

Одним из таких условий является создание достаточно высоких концентраций акцепторов, участвующих в сопряженных реакциях такого рода.

Нами были повторены опыты Штейна по облучению красителя метиленового голубого в присутствии другого органического вещества. Облучения проводились в инертной атмосфере в растворе, содержащем, кроме азотной кислоты, один граммоль глюкозы.

При таком высоком содержании защитной добавки выход восстановления, как следует из результатов, приведенных на рис. 1, составляет 5,3 молекул красителя на 100 eV поглощенной раствором энергии излучения. Полученная цифра достаточно хорошо совпадает с результатами Штейна. Повидимому, действие добавок связано с одним и тем же механизмом протекания сопряженных реакций: окисления ингибитора (глюкозы, бензоата и спирта) и обратимого восстановления метиленового голубого. В этих реакциях участвует около 10 пар радикалов — продуктов разложения ионизированных и возбужденных молекул воды.

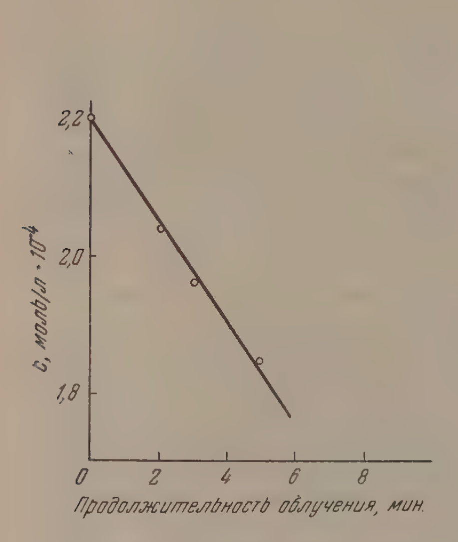


Рис. 1

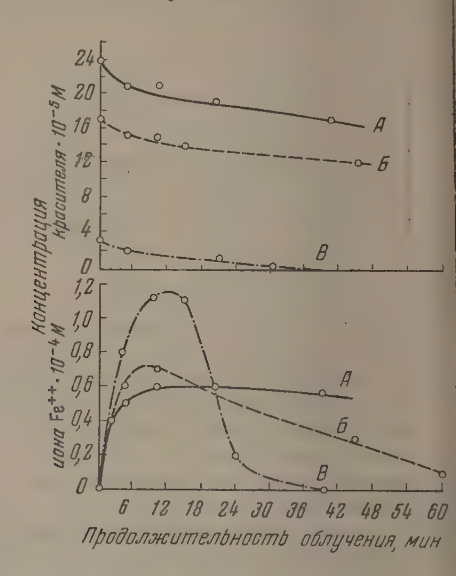


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость восстановления метиленового голубого от времени облучения в атмосфере азота в присутствии 1 *М* глюкозы. Раствор: метиленовый голубой $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ *М*; азотная кислота $1 \cdot 10^{-3}$ *М*; глюкоза 1 *М*

Рис. 2. Зависимость окисления метиленового голубого и восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} от времени облучения в инертной атмосфере (азот). Кривые *А* — $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ *М* метиленового голубого, $1 \cdot 10^{-3}$ *М* HNO_3, $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ *М* $Fe(NO_3)_3$; кривые *Б* — $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ *М* метиленового голубого, $1 \cdot 10^{-3}$ *М* HNO_3, $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ *М* $Fe(NO_3)_3$; кривые *В* — $0{,}27 \cdot 10^{-4}$ *М* метиленового голубого, $1 \cdot 10^{-3}$ *М* HNO_3, $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ *М* $Fe(NO_3)_3$

Другим примером протекания сопряженных реакций с вовлечением возбужденных молекул воды является радиолиз раствора, содержащего азотнокислое(окисное) железо Fe в слабокислой среде ($1 \cdot 10^{-3}$ MHNO_3) и голубой.

На рис. 2 приведены кривые, отражающие зависимость обесцвечивания красителя метиленового голубого (верхняя часть рисунка) и восстановления Fe^{3+} в двухвалентное состояние. Все три раствора отличаются друг от друга только количеством растворенного метиленового голубого.

В начале облучения, когда происходит восстановление Fe^{3+}, имеет место и повышенный выход необратимого окисления красителя. Выход этого окисления в некотором начальном периоде (соответствующем поглощению раствором 10 *кг* на *мл*) составляет в одном опыте 3,9 молекул или 7,8 *экв* на 100 eV, а выход восстановления трехвалентного железа в том же опыте 8,2 *экв*, что достаточно близко и может служить основанием для предположения о протекании сопряженной реакции окисления красителя и восстановления Fe^{3+} с участием возбужденных молекул воды.

Впрочем, такое соотношение выходов имеет место лишь при равенстве концентраций железа и метиленового голубого в исходном растворе. При уменьшении концентрации метиленового голубого начальный выход его окисления падает. Возможно, что появляется конкуренция со стороны образующихся двухвалентных ионов железа. Любопытно, что выход восстановления железа при этом (в начальном периоде) возрастает по сравнению с выходом, имеющим место при эквивалентности содержания красителя и соли железа в растворе. Это можно объяснить образованием перекиси водорода при действии радикалов OH на ионы трехвалентного железа и предположением, что при таких малых концентрациях, какие соответствуют начальному периоду, H_2O_2 не окисляет ни метиленовый голубой, ни образовавшееся двухвалентное железо (в присутствии Fe^{3+}). При дальнейшем облучении, вследствие накопления H_2O_2 в растворе, происходит окисление первоначально образовавшегося иона Fe^{2+} и содержание его падает, в некоторых случаях доходя до нуля. Специальных опытов с целью уточнения механизма протекающих при этом процессов не производилось и вопрос не вполне ясен. Однако, на основании анализа описанных результатов, можно с достаточной уверенностью заключить, что ионы закиси железа оказывают защитное действие в отношении радиолитического окисления других растворенных веществ, например метиленового голубого.

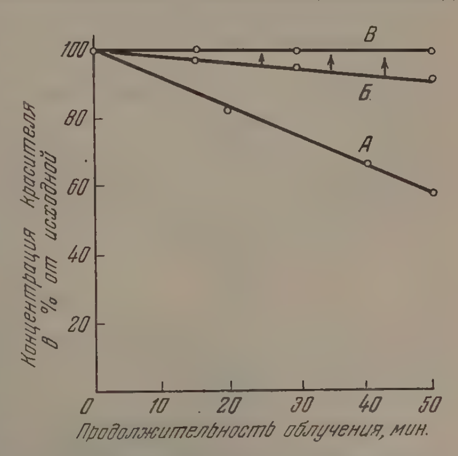


Рис. 3. Зависимость обесцвечивания метиленового голубого от времени облучения. Кривая *А* — обесцвечивание контрольного раствора без железа. Кривая *Б* — присутствие $1 \cdot 10^{-4}$ *M* метиленового голубого, 0,01 *M* соли Мора, 3 *N* H_2SO_4 на воздухе. Кривая *В* — тот же раствор под давлением кислорода

Можно ожидать, что это свойство ионов закиси железа особенно отчетливо проявится в сильно кислых растворах ($>1N$).

В данной работе изучалось защитное действие ионов закиси железа в 3 *N* кислоте. Как еще ранее нами было установлено [11], в этих условиях окисление железа в присутствии кислорода идет с весьма большим выходом, достигающим 63 *экв*/100 eV.

На рис. 3 кривая *Б* представляет случай, когда в раствор метиленового голубого (10^{-4} *M*) была введена соль Мора (0,01 *M* в присутствии $3N$ H_2SO_4). Видно, что в этом случае идет небольшое (выход 0,1 моль/100 eV) обратимое обесцвечивание метиленового голубого. Это обесцвечивание может быть объяснено медленностью диффузии кислорода в толщу раствора. При проведении опытов при повышенном давлении кислорода все точки ложатся на кривую *В*, и обесцвечивание не имеет места, т. е. осуществляется эффект защиты красителя. Кривая *А* была получена при облучении раствора метиленового голубого в отсутствие ионов Fe^{2+}. Выход обесцвечивания 0,4 молекул на 100 eV. Эта цифра соответствует значению выхода обесцвечивания метиленового голубого на воздухе в растворе без всяких добавок и при более низких концентрациях кислоты [3].

ВЫВОДЫ

1. Проведено обратимое восстановление метиленового голубого в присутствии $1M$ глюкозы в атмосфере азота. Значение выхода составляет 5,2 молекул на 100 eV.

Предполагается вовлечение в реакцию возбужденных молекул воды.

2. Проведено сенсибилизированное окисление метиленового голубого в присутствии ионов Fe^{3+}. Максимальное значение выхода окисления метиленового голубого составляет 7,8 *экв* на 100 eV.

Восстановление железа идет с начальным выходом, равным 8.2 *экв* 100 eV. Такие большие значения выходов объясняются вовлечением в реакцию возбужденных молекул воды.

3. Осуществлена защита метиленового голубого от обесцвечивания при облучении на воздухе путем введения в раствор метиленового голубого соли Мора (0.01 *M*) в присутствии кислоты высокой концентрации (3 *N*). При проведении того же процесса в присутствии соли Мора и 0,8 *N* кислоты эффект защиты не имеет места.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
24.VIII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Лазарев, Z. Phys. Chem., 78, 661, 1912.
2. C. E. Nurnberger, F. Arnow, Phys. Chem. 38, 71, 1934.
3. Я. Л. Шехтман, А. А. Красновский, И. В. Верещинский, ДАН, 74, 767, 1950.
4. M. Day, G. Stein, Nature, 166, 146, 1950.
5. M. Day, G. Stein, Nucleonics, 8, 34, 1951.
6. M. Day, Disc. Farad. Soc. 12, 280, 1952.
7. В. Д. Орехов, А. И. Чернова, М. А. Проскурнин, Сборник по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 85.
8. G. Stein, J. Chim. Phys. 52, 635, 1955.
9. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ. Госхимиздат. 1951, стр. 168.
10. М. А. Проскурнин, Е. В. Барелко, Сборник по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 99.
11. М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов, А. И. Чернова, Сборник по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 79.
12. В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, А. И. Чернова, Сборник по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 91.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКИСИ АЗОТА

А. И. Розловский

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ОКИСИ АЗОТА. АВТОКАТАЛИЗ КИСЛОРОДОМ

Давно известно, что окись азота является весьма стойким соединением, подающимся термическому распаду лишь при высоких температурах. Кинетика распада NO была впервые исследована Еллинеком [1] для интервала температур от 92 до 2 2 ° К. По его заключению, при $T<15$ ° С реакция является частично гетерогенной, гомогенная реакция при более высоких температурах имеет второй порядок.

Исследуя разложение окиси азота при температуре до 1912° К в присутствии значительных количеств кислорода, Феттер [2] установил каталитическое влияние последнего на реакцию. Механизм реакции он считает цепным. Рассмотрение данных Феттера показывает, что вычисленные им по уравнению второго порядка «константы скорости», уменьшаясь с ростом отношения NO/O_2 *, асимптотически стремятся к определенному пределу, характеризующему скорость разложения чистой окиси азота, им не исследованного.

Вайз и Фреч [3] исследовали разложение окиси азота между 872 и 1275° К и установили, что только при максимальных изученных ими температурах влияние гетерогенного процесса перестает быть существенным. По их мнению, реакция является автокаталитической, сильно ускоряясь в присутствии минимальных количеств кислорода.

Обрабатывая данные Феттера, Вайз и Фреч применили предложенное ими (первоначально как эмпирическое) кинетическое уравнение

$$-\frac{dNO}{dt} = k_a NO^2 + k_b NO \cdot O_2^{3/2}/(NO + O_2). \quad (1)$$

Принимая для опытов Феттера $NO \ll O_2$, Вайз и Фреч получают

$$-\frac{dNO}{dt} = k_a NO^2 + k_b NO \sqrt{O_2}. \quad (2)$$

Результаты опытов Феттера действительно можно описать при помощи уравнения (2), хотя разброс точек довольно значителен. Заметим, что вычисленные Вайзом и Фречем по уравнению (2) величины k_a, отвечающие константе скорости реакции второго порядка при $O_2 = 0$, близки к упомянутым асимптотам эффективных «констант скорости» и, следовательно, характеризуют истинную кинетику реакции в чистой окиси азота, независимо от возможных предположений о механизме разложения. Вайз и Фреч вычисляют для области гомогенного распада:

$$k_a = 2{,}2 \cdot 10^{14} e^{-78200/RT} \ \text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}. \quad (3)$$

Вайз и Фреч утверждают, что при температурах 1000—1150° К скорость реакции возрастает в несколько раз уже при содержаниях кислорода порядка 1%. Такой эффект мог бы лишить определенности установленные закономерности, однако эти данные Вайза и Фреча, как показали Кауфман и Келсо [4], повидимому, ошибочны.

Кауфман и Келсо повторили опыты Вайза и Фреча при $T = 1150$° К и содержании кислорода 2,5—5% и обнаружили только незначительное увеличение скорости—до 15—20%. В то же время скорости распада чистой окиси азота в обеих работах примерно совпадают. Кауфман и Келсо указывают также, что при $T = 1179$° К Феттер наблюдал близкое к их собственным данным значение скорости реакции, хотя концентрация кислорода здесь в несколько десятков раз больше. В силу изложенного, Кауфман и Келсо ставят под сомнение сильный каталитический эффект малых добавок кислорода, который они объясняют методической ошибкой Вайза и Фреча.

Резюмируя, мы можем констатировать, что реакция заметно не осложняется малыми количествами кислорода и в таких смесях протекает по второму порядку с константой скорости, определяемой уравнением (3).

---

* Здесь и в дальнейшем химическими символами обозначены концентрации или соответственно парциальные давления компонентов.

Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий [5] подробно исследовали обратимую реакцию образования окиси азота из элементов, протекающую побочно при горении различных газовых смесей, содержащих азот и кислород. Предложенный в их работе цепной механизм реакции был использован Вайзом и Фречем, которые включают в реакцию следующие элементарные стадии:

$$2NO \xrightarrow{k_1} N_2O + O, \tag{4}$$

$$O + NO \xrightarrow{k_2} O_2 + N, \tag{5}$$

$$N + NO \xrightarrow{k_3} N_2 + O, \tag{6}$$

$$O + O + M \underset{k_5}{\overset{k_4}{\rightleftarrows}} O_2 + M. \tag{7}$$

В этой схеме Вайз и Фреч добавили реакцию (4).

Полагая концентрации атомарных компонентов квазистационарными, Вайз и Фреч получают:

$$-dNO/dt = 2k_1NO^2 + 2k_2NO^2\left(\frac{k_1}{2k_4M} + K_e\frac{O_2}{NO^2}\right)^{1/2}, \tag{8}$$

где $K_e = k_5/2k_4$. При больших содержаниях кислорода $K_eO_2/NO^2 \gg k_1/2k_4$ M, уравнение (8) переходит в (2), полученное из эмпирической формулы (1), при помощи которой авторы пытались описать действие как малых, так и больших количеств кислорода.

Кауфман и Келсо обратили внимание на тот факт, что, если в (8) подставить значения k_1 по Вайзу и Фречу ($k_a/2$), а k_5 вычислить из простой теории соударений с минимальной энергией активации 117,3 *ккал/моль* (теплота диссоциации кислорода), то $k_1/M \gg k_5O_2/NO^2$, даже при большом избытке кислорода. На этом основании Кауфман и Келсо ставят под сомнение и реакционную схему Вайза и Фреча. В своих ответных возражениях [6] Вайз и Фреч не смогли представить по вопросу об этом противоречии сколько-нибудь убедительных доводов.

Существует, однако, возможность устранения этого противоречия, не замеченная ни Кауфманом и Келсо, ни Вайзом и Фречем. Известно, что активные центры цепной реакции могут и зарождаться, и уничтожаться на стенках реактора [7, 8].

Убедительные доказательства такого механизма реакции были даны А. М. Маркевичем [9] при исследовании термического образования хлористого водорода из элементов. Если неразветвленные реакционные цепи зарождаются и обрываются только на поверхности, то при этом концентрация активных центров в процессе реакции не изменяется, осуществляется равновесная диссоциация одного из компонентов и становится возможным подробный анализ кинетики реакции [10]. Как показал В. В. Воеводский [11], зарождение активных центров на стенках не противоречит факту независимости скорости реакции от отношения поверхности реактора к его объему, поскольку изменение этого отношения в равной степени изменяет скорости и зарождения, и обрыва цепей. При таком механизме распада расчёт Кауфмана и Келсо, а также самотолкование величины K_e теряют свою силу.

В условиях равновесной диссоциации кислорода схема Вайза и Фреча, по существу, описывает две параллельные независимые реакции: цепного распада NO и простого бимолекулярного разложения. При этом несущественно, является ли продуктом последнего N_2 или N_2O, так как скорость разложения N_2O в рассматриваемых условиях в несколько тысяч раз больше скорости распада NO [12] *. Из изложенного следует, что константа скорости бимолекулярной реакции должна совпадать с k_a. Принимая, что эффективный поперечник соударений молекул равен 3,2 Å, найдем для предэкспоненциального множителя константы k_a значение $2{,}9 \cdot 10^{14}$, в хорошем согласии с уравнением (3).

В сделанных предположениях о механизме реакции кинетическое уравнение может быть выведено сходным образом с кинетическим уравнением реакции в хлороводородной смеси без всяких априорных предположений о соотношениях констант k_1 и k_5. Полагая реакцию (5) определяющей медленной стадией процесса (аналогично реакции $Cl + H_2$)** и учитывая, что $O = K_{O_2}\sqrt{O_2}$, где K_{O_2} — константа диссоциации

* В условиях рассматриваемых опытов реакция разложения N_2O еще далека от равновесного состояния и является практически необратимой.

** Аналогичные результаты дает и обратное предположение — об определяющем характере реакции (6) в случае сохранения равновесной диссоциации кислорода.

кислорода, получаем

$$-\frac{dNO}{dt} = 2k_1NO^2 + 2k_2ONO = 2k_1NO^2 + 2k_2K_{O_2}NO\sqrt{O_2}, \qquad (9)$$

что совпадает с (2). Заметим, что вывод (2) из эмпирической формулы (1) был сделан Вайзом и Фречем неубедительно, так как для опытов Феттера нельзя считать $NO \ll O_2$.

Рассмотрение уравнения (2) показывает, что при умеренных содержаниях кислорода распад NO происходит в основном по бимолекулярному, а не цепному механизму. В смесях $NO + O_2$ при атмосферном давлении скорость цепной реакции становиться соизмеримой со скоростью бимолекулярной только при содержании кислорода в смеси около 80%; при содержании кислорода до 10% долей цепной реакцией можно пренебречь. Эти соотношения мало зависят от температуры.

Хотя сочетание цепного и бимолекулярного механизмов хорошо объясняет качественные закономерности реакции, при более подробном количественном анализе возникает существенное затруднение, которое пока объяснить не удалось. Данные Феттера — Вайза и Фреча для k_b можно описать выражением: $k_b = 1{,}33\cdot 10^{12}\ e^{-84800/RT}$. Из равенства $k_b = 2k_2K_{O_2}$ и значений константы диссоциации кислорода по Льюису и Эльбе [13] находим $k_2 = 1{,}39\cdot 10^{11}\ e^{-25950/RT}$ *см*^{3}*/моль·сек*. Величина энергии активации слабо эндотермической реакции O + NO имеет разумное значение. Однако предэкспоненциальный множитель отвечает заниженному примерно в 10 раз эффективному поперечнику соударений O + NO, если считать, что вероятностный фактор реакции, как обычно в таких процессах [14], имеет порядок 0,1.

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ОКИСИ АЗОТА В ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ ГОРЮЧИХ СМЕСЕЙ

Обратимая реакция образования и разложения окиси азота при высоких температурах продуктов сгорания протекает в условиях равновесной диссоциации кислорода, которая, повидимому, устанавливается еще при протекании процессов горения с разветвленными цепями. Исходя из этого условия и принципа квазистационарности концентраций O и N, Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий выводят кинетическое уравнение суммарной обратимой реакции:

$$\frac{dNO}{dt} = \frac{2k_2k_3K_{O_2}\sqrt{O_2}}{k_2'O_2 + k_3NO}\left[(NO)^2 - NO^2\right], \qquad (10)$$

где (NO)—равновесная концентрация, штрихованные константы — у обратных реакций. Полагая

$$k_2'O_2 \gg k_3NO \qquad (11)$$

и употребляя вместо эффективной константы скорости $C = 2k_2k_3K_{O_2}/k_2'$ численный множитель и экспоненту с энергией активации 86 *ккал/моль* определенные эмпирически, авторы получают для скорости распада NO*

$$-\frac{dNO}{dt} = 3{,}6\cdot 10^9\,\frac{NO^2}{\sqrt{O_2}}\,e^{-86000/RT}\ \text{мм/сек}. \qquad (12)$$

Очевидно, что уравнение (12) может быть применимо только в пределах определенного интервала концентрации кислорода, так как при $O_2 = 0$, $-dNO/dt = \infty$. Однако и при таком ограничении нельзя счи-

* Вайз и Фреч, цитируя результаты этого исследования, приводят менее точное значение энергии активации 82 *ккал/моль*, величина 86 *ккал/моль* получена после введения поправки на градиент температур во взрывном сосуде.

тать, что уравнение (12) применимо при любых соотношениях NO/O_2, поскольку оно противоречит результатам всех рассмотренных выше исследований: скорость распада NO возрастает, а не уменьшается с ростом содержания кислорода.

Возникает также противоречие и при сопоставлении абсолютных значений констант скорости для взрывных опытов и для рассмотренных выше исследований распада NO. В таблице приведены значения k_a, вычисленные по уравнению (3) и соответствующие величины $C/\sqrt{O_2}$, пересчитанные к тем же единицам измерения (*см*^{3}/*моль. сек.*).

В цитированной работе [5] приводятся результаты двух групп опытов при общем давлении ~ 200 *мм*: с избытком кислорода, при O_2 порядка 150 *мм* и с избытком горючего, в которых равновесное (за счет диссоциации продуктов сгорания) O_2 имеет порядок 0,02—0,3 *мм*. В соответствии с этим приводим значения $C/\sqrt{O_2}$ для $O_2 = 150$ и 0,1 *мм**.

$T°$ K	1525	1690	1840	1912
$k_a \cdot 10^3$	0,014	0,12	0,96	4,6
$\frac{C}{\sqrt{O_2}}$ $O_2 = 150$ *мм*	0,0255	0,41	3,3	8,0
$\frac{C}{\sqrt{O_2}}$ $O_2 = 0,1$ *мм*	0,99	16	130	410

Из таблицы следует, что при высоком содержании кислорода оба ряда значений констант скорости имеют одинаковые порядки величины, но для смесей с избытком горючего уравнение (12) дает на два порядка величины большее значение. Наконец, непонятен и физический смысл торможения реакции кислородом, который является единственным источником активных центров и определяет их концентрацию.

В свете изложенного предположение (11) представляется неубедительным. Заменяя его обратным, получаем

$$\frac{d\mathrm{NO}}{dt} = \frac{2k_2K_{O_2}\sqrt{O_2}}{\mathrm{NO}}[(\mathrm{NO})^2 - \mathrm{NO}^2] = k_b\frac{\sqrt{O_2}}{\mathrm{NO}}[(\mathrm{NO})^2 - \mathrm{NO}^2]. \qquad (13)$$

Уравнение (13) качественно согласуется с требованиями механизма реакции и результатами опытов по разложению окиси азота, если пренебрегать реакцией (4). Последнее как раз отвечает окислению азота в смесях с большим содержанием кислорода, поскольку при этом, как было показано выше, цепная реакция распада может становиться преобладающей.

Если уравнение (13) действительно справедливо для условий опытов по окислению азота при избытке кислорода, то эффективная «константа скорости» бимолекулярного распада для этих опытов C_b, равная приблизительно $3 \cdot 10^8 e^{-86000/RT}$ $1/$*мм*$\cdot$*сек*, должна совпадать с $k_b\sqrt{O_2}/\mathrm{NO}$. Напомним, что в этой серии опытов не учитывалось влияние изменений концентрации кислорода. Пересчет к тождественным единицам измерения дает $k_b = C_b\frac{\mathrm{NO}}{\sqrt{O_2}}\sqrt{R\cdot 290}$; полагая $\mathrm{NO}/\sqrt{O_2} \approx 0{,}5$ *мм*$^{1/2}$ (см. примечание), найдем $k_b = 0{,}64\cdot 10^{12}\ e^{-86000/RT}$.

* Подробное рассмотрение материалов Я. Б. Зельдовича [15] показывает, что значение $O_2 = 150$ *мм* существенно больше парциального давления кислорода в охлажденных продуктах реакции, которое в рассматриваемой серии опытов при начальном давлении 200 *мм* не превосходит 100—110 *мм*. Среднюю величину O_2 можно считать равной 60—70 *мм*. При этом величина $C/\sqrt{O_2}$ будет в 1,4—1,6 раз больше.

Как показатель экспоненты, так и предэкспоненциальный множитель в полученном выражении для k_b находятся в хорошем согласии с приведенными выше значениями, вычисленными по данным Вайза и Фреча. На основании этих фактов можно считать, что даже при большом избытке кислорода $k_2'O_2 \lll k_3NO$, и уравнение (2) может быть распространено на результаты взрывных опытов. При этом мы получаем возможность определения констант k_2 и k_2', но не k_3 и k_3'. Можно далее полагать, что величина k_3, по крайней мере, в 100 раз превосходит величину k_2'.

В диссертации Я. Б. Зельдовича [15] указывается, что физический смысл допущения (11) заключается в признании реакции $O + N_2$, определяющей стадией образования, а реакции $N + NO$ — разложения NO. С этими утверждениями нельзя согласиться. Предположение об определяющей роли реакции $N + NO$ маловероятно, если продолжить аналогию с реакцией $H_2 + Cl_2$. Однако и принимая его, находим для необратимого разложения:

$$-\frac{dNO}{dt} = 2k_3NNO = 2k_2ONO. \qquad (14)$$

Независимо от предположения о равновесной диссоциации кислорода скорость реакции, согласно (14), не может уменьшаться с ростом O_2, как этого требует условие (11).

Предположение об определяющей роли реакции $O + N_2$ является вполне основательным, но его совсем не обязательно сочетать с (11), которое в данном случае справедливо лишь постольку, поскольку рассматривается необратимая реакция ($k_3NO \equiv 0$). Выше было показано, что результаты опытов по образованию NO в смесях с избытком кислорода подтверждают кинетическое уравнение (13), отвечающее соотношению, обратному (11). Легко убедиться, что никакое другое предположение об определяющих стадиях реакций также не приводит к требованию торможения кислородом как разложения, так и образования окиси азота.

Вернемся к вопросу о кинетическом уравнении обратимой реакции между N_2 и O_2. Следует напомнить, что в [5] нет прямого определения зависимости скорости реакции от O_2. Косвенное обоснование предлагаемого уравнения заключается в соответствии выхода NO с результатами вычисления по одному из двух альтернативных предположений о кинетике реакции. При этом нельзя утверждать, что какая-нибудь другая форма кинетического уравнения не приведет к столь же хорошему согласию со взрывными экспериментами, но в то же время не будет противоречить многочисленным фактам других исследований и требованиям механизма реакции.

Мы установили, что приводимые в работах [5,15] данные о реакции между N_2 и O_2 в смесях с избытком кислорода легко объясняются без помощи предположения о торможении распада NO кислородом. Вопрос о результатах опытов со смесями, содержащими избыток горючего, не допускает столь элементарного объяснения.

Ввиду соизмеримости концентраций NO и O_2 необходимо рассматривать обратимую реакцию, протекающую одновременно по обоим механизмам— бимолекулярному и цепному, что дает

$$\frac{dNO}{dt} = k_2'NO_2 + k_3'ON_2 - k_2ONO - k_3NNO + k_a'N_2O_2 - k_aNO^2. \qquad (15)$$

Выражая концентрацию атомарного азота через концентрацию атомарного кислорода при помощи условия квазистационарности этих величин и вычисляя концентрацию атомарного кислорода из условия равновесной диссоциации, найдем

$$\frac{dNO}{dt} = k_a'N_2O_2 - k_aNO^2 + 2K_{O_2}\sqrt{O_2}\,\frac{k_2'k_3'N_2O_2 - k_2k_3NO^2}{k_3NO + k_2'O_2}. \qquad (16)$$

Учитывая, что

$$k_2' k_3' / k_2 k_3 = k_a' / k_a = K_{NO}^2 = NO^2 / N_2O_2 \qquad (17)$$

и $k_3 NO \gg k_2' O_2$, найдем

$$\frac{d\,NO}{dt} = \left(k_a + 2k_2 K_{O_2} \frac{\sqrt{O_2}}{NO}\right)[(NO)^2 - NO^2] = \left(k_a + k_b \frac{\sqrt{O_2}}{NO}\right)[(NO)^2 - NO^2]. \qquad (18)$$

В условиях опытов со смесями, содержащими избыток горючего, величина $\sqrt{O_2}/NO$ для продуктов сгорания имеет значение 1,3—2,0 $мм^{-1/2}$. Определяющая температура в этих опытах (максимальная или «температура замерзания») равна $2450 \pm 100°$ К. При этом $k_b \sqrt{O_2}/k_a NO = 8,6 \div 13$, откуда следует, что в рассматриваемых условиях бимолекулярной реакцией можно пренебречь по сравнению с цепной, т. е. кинетика реакции также описывается уравнением (13). Ввиду неопределенности кинетического уравнения при малых NO мы не можем дать точного определения выхода окиси азота; ограничимся лишь следующими качественными соображениями.

Из рассмотрения приводимых в [5] данных следует, что вычисление выхода окиси азота по уравнению бимолекулярной реакции дает заниженные результаты для смесей с малой подвижностью реакции и завышенные — для большой подвижности. Это значит, что проверяемый бимолекулярный закон дает заниженные значения скоростей реакций образования и разложения окиси азота. Сравнивая между собой результаты расчетов для опытов с большими подвижностями, в которых исключается неопределенность кинетического уравнения при малых NO, найдем, что выход по уравнению цепной реакции, совпадающий с экспериментальным, в 5—10 раз больше, чем для уравнения бимолекулярной реакции. Таким образом соотношение между значениями «констант скорости» цепной и бимолекулярной реакции оказывается примерно таким же, что и в нашем вычислении.

Сочетание бимолекулярного и цепного механизмов у одной и той же реакции, существующих параллельно в достаточно широком интервале изменения условий опыта, как было указано Д. А. Франк-Каменецким, представляет специфическую особенность разложения и образования окиси азота. Причина этой особенности заключается в случайной близости как предэкспоненциальных множителей, так и показателей экспонент обеих констант скорости. Заметим, что константа скорости цепного процесса — k_b — характеризует эффективное значение энергии активации $A = 84{,}8$ *ккал/моль*, а бимолекулярного — k_a — истинную $A = 78{,}2$ *ккал/моль*.

ВЫВОДЫ

1. Разложение окиси азота катализируется добавками кислорода, но лишь при содержаниях последнего, соизмеримых с содержаниями NO. Уравнение $-dNO/dt = k_a(NO)^2 + k_b NO/\sqrt{O_2}$ пригодно для описания кинетики реакции при любых O_2.

2. Наблюдаемые закономерности подтверждают образование реакционных цепей. Начальные центры возникают за счет равновесной диссоциации кислорода на стенках реактора.

3. В широком интервале условий опыта реакция протекает параллельно по цепному и бимолекулярному механизмам. Наблюденное значение k_a хорошо согласуется с константой скорости бимолекулярной реакции.

4. Кинетическое уравнение Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова и Д. А. Франк-Каменецкого требует торможения распада NO кислородом, что противоречит наблюденным закономерностям. Абсолютные значения

скорости реакции при малых O_2, вычисляемые по этому уравнению, по крайней мере, на два порядка величины больше наблюденных при прямых измерениях. Указанное противоречие обусловлено ошибочным допущением о соотношении констант элементарных реакций $N + O_2$ и $N + NO$. Никакое предположение об определяющей стадии реакции не приводит к требованию торможения цепной реакции кислородом.

5. Исправление ошибки в выводе кинетического уравнения в конечном итоге дает возможность количественного объяснения результатов взрывных опытов с избытком кислорода и качественного — для избытка горючего.

Академия наук АзССР
Институт физики и математики
Баку

Поступила
2.VIII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Jellinek, Zs. anorg. Chem., 49, 299, 1906
2. K. Vetter, Zs. Elektrochem., 53, 369, 376, 1949.
3. H. Wise a. M. F. Frech, Journ. Chem. Phys., 20, 22, 1724, 1952.
4. F. Kaufman a. J. R. Kelso, Journ. Chem. Phys, 21, 751, 1953.
5. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников и Д. А. Франк-Каменецкий, Окисление азота при горении, Изд-во АН СССР, 1947.
6. H. Wise a. M. F. Frech, Journ. Chem. Phys. 21, 752, 1953.
7. М. В. Поляков, Усп. химии, 17, 351, 1948.
8. М. Л. Богоявленская и А. А. Ковальский, Журн. физ. химии, 20, 1325, 1946.
9. А. М. Маркевич, Журн. физ. химии, 22, 941, 1948.
10. А. И. Розловский, Журн. физ. химии, 28, 51, 1954; 29, 3, 1955.
11. В. В. Воеводский, ДАН, 90, 815, 1953.
12. Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, ОНТИ, 1937.
13. Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИИЛ, 1948.
14. A. A. Frost a. R. G. Pearson, Kinetics and mechanism, N. Y. 1953.
15. Я. Б. Зельдович, Образование окиси азота при взрывах, Докторская диссертация, ИХФ АН СССР, 1939.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ N^{15} НА КАСКАДНОЙ УСТАНОВКЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА

Б. В. Оттесен и М. Э. Аэров

В работе дается описание и подводятся некоторые итоги трехлетней эксплуатации установки для получения концентратов стабильного изотопа азота N^{15} методом химического обмена.

Установка была построена в 1950 г. в Институте биологической и медицинской химии АМН СССР и предназначена для получения в виде аммиака 0,5 *г* азота в сутки с концентрацией N порядка 40 ат.%.

Концентрирование N^{15} методом химического обмена осуществляется по реакции:

$$(N^{14}H_4)^+_{раств} + N^{15}H_{газ} \rightleftarrows (N^{15}H_4)^+_{раств} + N^{14}H_{газ}. \quad (1)$$

Приводная концентрация N^{15} — 0,38 ат.%. Коэффициент разделения этой реакции, если исходить из литературных данных [1, 2], колеблется в пределах 1,023÷1,031. Процесс концентрирования N^{15} осуществляется в противотоке между водным раствором нитрата аммония и парами аммиака, причем N^{15} накапливается в ионе $(NH_4)^+$. Физико-химические основы процесса подробно описаны в литературе [1,3]. Оптимальная температура процесса около 25°С, соответственно давление: 40—70 *мм* рт. ст.

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УСТАНОВКИ

Описанная в литературе [4] установка для получения концентратов N^{15} обладала многими недостатками: она была монтирована в помещении высотой 3—4 *м*, так что каждая секция каскада разделялась на несколько колонн, между которыми были установлены насосы для перекачки рабочего раствора. Насадка колонн (керамические кольца и седла) имела относительно большое гидравлическое сопротивление, что вынудило конструкторов установить между секциями компрессоры для перекачки аммиака. Указанные недостатки усложняют конструкцию установки, затрудняют обслуживание и снижают ее надежность в эксплуатации.

В отличие от описанной наша установка представляет собой каскад, каждая из трех секций которого выполнена в виде одиночных колонн длиной 9,4 *м*, что позволило избежать значительного числа насосов, перекачивающих рабочую жидкость. Применение насадки, имеющей малое гидравлическое сопротивление, позволило отказаться от компрессоров, перекачивающих аммиак между секциями каскада.

Большие степени обогащения при малых коэффициентах разделения обуславливают многосуточное ведение процесса при весьма жестком технологическом режиме; поэтому установка, занимающая по высоте четыре этажа здания обычного типа, нуждается в максимальной автоматизации процессов и централизации всех точек наблюдения в помещении пульта управления, расположенного в первом этаже здания, куда выведены нижние части секций каскада.

Рис. 1. Схема установки

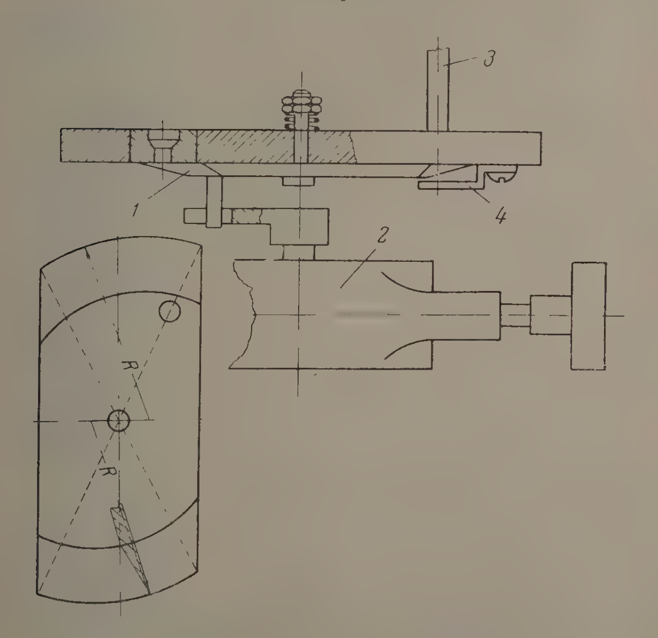


Рис. 2. Схема станка для нарезки элементов насадки

СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА

На рис. 1 дана схема построенной установки. Каскад состоит из трех стеклянных колонн с насадкой высотой по 9,4 *м*: колонна *I* имеет внутренний диаметр 62 *мм*, колонна *II*—25 *мм*, колонна *III*—10 *мм*. 40%-ный раствор азотнокислого аммония марки «ч.д.а.» в дестиллированной воде проходит систему отстойников и марлевых фильтров *1*, расположенную в подвальном помещении, при помощи диафрагменно-плунжерного насоса *2* производительностью 12 *л/час* подается через ограничительную головку *3* для орошения насадки первой колонны. Излишек раствора из ограничительной головки *3* сливается на вход насоса *2*. Непрерывность подачи контролируется сигнальными неоновыми лампами — рабочий раствор соединяет два контакта из платины. В колонне раствор в противотоке с аммиаком обогащается тяжелым азотом N^{15}. В нижней части жидкость, прошедшая первую колонну, делится на два потока: 3,7 *л/час* раствора идет в реакционную камеру *5*, 0,5 *л/час* при помощи резинового насоса *6* подается на орошение второй колонны.

В реакционную камеру *5* под атмосферным давлением на высоту 4 *м* подается 32—38%-ный раствор технического едкого натра, очищенный в системе отстойников общей емкостью 5 $м^3$ (*7*, *8*). В реакционной камере идет выделение аммиака из раствора нитрата аммония по уравнению

$$NH_4NO_3 + NaOH \rightarrow NH_3 + NaNO_3 + H_2O.$$

Аммиак проходит через колонну *I* снизу вверх, противотоком к жидкости и удаляется из системы водоструйным инжектором *А*. Для уменьшения колебаний давления к вакуумной линии присоединен рессивер *24* в виде котла емкостью в 1,5 $м^3$. Во избежание нарушения вакуума при перебоях с водой и порче водоструйных инжекторов предусмотрены обратные клапаны *23* (см. ниже). Нарушения вакуума отмечаются контактным манометром *22* с сигнализацией на пульт управления.

Полное выделение аммиака из нитрата аммония происходит в отпарной колонке из нержавеющей стали *9*, куда перетекает жидкость из реакционной камеры *5*. Колонка диаметром 100 *мм* заполнена насадкой на высоту 750 *мм*, имеет электрический обогрев стенок. Испаряемая в колонке *9* вода конденсируется в холодильнике *10* и стекает в реакционную камеру. Отработанная жидкость удаляется из системы через промежуточный баллон *11* водоструйным инжектором *Б*.

Вторая и третья отпарные колонки выполнены из шоттовского стекла (во избежание выщелачивания) и оборудованы так же, как и первая, с той лишь разницей, что

а) Отработанная жидкость из отпарных колонок *12* и *13* размером 600 × 40 *мм* откачивается резиновыми насосами *16* в реакционные камеры предыдущей ступени, соответственно в *5* и *19*. Производительность насосов *16* определяется уровнем отработанной жидкости в отпарных камерах колонок *14* и *15*, которая периодически замыкает контакты тиратронных регуляторов *17* и *18* (см. ниже).

б) 10% жидкости, прошедшей колонну *II*, т. е. ~50 *мл/час*, направляется на орошение колонны *III* при помощи насоса *20*. Колонны *II* и *III* ограничительных головок не имеют, вместо них применяются капельники с платиновыми сигнализационными контактами.

в) Конечный продукт отбирается из отстойника емкостью 3,5 *мл* в линии подачи раствора из *III* колонны в реакционную камеру *21*, при этом единовременно один раз в сутки осуществляется отбор около 0,5 *г* азота (0,3 *г* в составе NH_4NO_3 и около 0,15—0,20 *г* в виде NH_3, растворенного в нитрате аммония; растворенный аммиак связывается соответствующим количеством концентрированной азотной кислоты).

НАСАДКА КОЛОНН

К насадке колонн установки для химического обмена предъявлялось четыре требования:

1. Минимальная высота, эквивалентная единичной ступени обогащения или теоретической тарелке (ВЭТТ).
2. Устойчивая смачиваемость поверхности насадки.
3. Минимальный перепад давления на колоннах.
4. Отсутствие коррозии.

Насадка, использованная в нашей установке, удовлетворяла всем вышеуказанным требованиям. Элементы насадки — полые цилиндрики — были нарезаны из спирали с плотными витками, навитой из проволоки нержавеющей стали ЭЯ1-Т диаметром 0,2 *мм*. Размеры элементов различны для различных колонн и даны в табл. 1. Относительно развитая удельная поверхность насадки при большой доле свободного объема обеспечивает малый перепад давления на теоретическую тарелку. На поверхности насадки, образуемой тесно прижатыми друг к другу витками проволоки, возникает капиллярно-гидродинамический режим движения жидкости, который, как это показано в работе [5], способствует уменьшению высоты эквивалентной теоретической тарелке и устойчивому смачиванию поверхности. Спирали навивались на стержнях соответствующего диаметра, укреплявшихся на вал быстроходного коллекторного мотора. Готовые спирали разрезались на специальном станке (рис. 2), профилированный нож которого *1* приводился в действие через редуктор 12 : 1 *2* от асинхронного мотора с числом оборотов в 1450 об./мин. Спирали вставлялись в вертикальные направляющие воронки *3* и под действием силы тяжести опускались до ограничительной скобы *4*. За один оборот нож отсекает четыре спирали. Производительность порядка 15 000 элементов в час.

Перед заполнением колонн насадка протравливалась царской водкой.

Таблица 1

Насадка для колонн химического обмена и отпарных колонок

Колонны	*I*	*II*	*III*
Диаметр колонны, *мм*	62	25	10
Диаметр элемента насадки, *мм*	4	3	2
Высота элемента насадки, *мм*	4,5	3	2
Насыпной вес насадки, $кг/м^3$	600	740	1000
Поверхность насадки, $м^2/м^3$	240	400	780
Доля незанятого объема, $м^3/м^3$	0,92	0,90	0,87

Существенно было загрузить насадку в колонны равномерно с одинаковой плотностью. Элементы насадки засыпались в колонну небольшими порциями и утрамбовывались свинцовым грузом в 200 *г*.

РЕЗОНАНСНЫЕ НАСОСЫ

Весьма ответственными частями установки являются насосы *6*, *16* и *20* на схеме рис. 1.

Необходимо иметь механизм высокой вакуумной плотности, подающий строго постоянные количества жидкости на высоту около 12 *м* без трущихся частей, сальников и клапанов, без угрозы коррозии, с плавной и с широкой регулировкой производительности. Испытанная у нас

в течение трех лет эксплуатации конструкция такого насоса удовлетворяет всем этим условиям (рис. 3).

На неподвижном металлическом диске *1* укреплена резиновая трубка *2*, по которой двигаются два конусообразных ролика* *3*, укрепленных на вращающемся диске *4*.

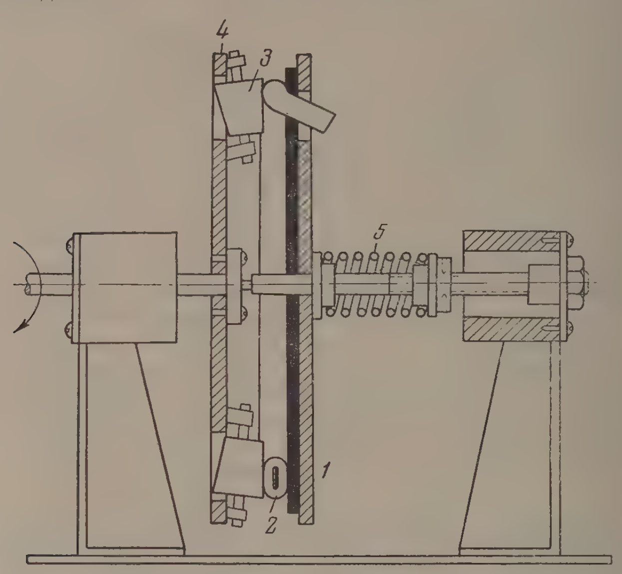


Рис. 3. Насос для подачи жидкостей

Преимущество этой конструкции заключается в легкой и быстрой смене неподвижного диска на запасной, удобной и доступной регулировке на ходу и полной равномерности давления роликов на резиновую трубку.

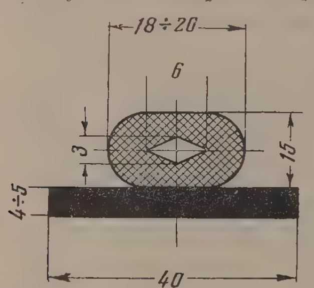


Рис. 4. Профиль резинового шланга насоса для подачи жидкостей

Ролики плотно сжимают отверстие трубки, после прохода ролика трубка принимает первоначальную форму. Жидкость при этом подсасывается в трубку и подается вперед следующим набегающим роликом. Производительность насоса может быть изменена регулировкой числа оборотов диска *4* и может быть сколь угодно малой. Давление, развиваемое насосом, может быть доведено до 2,5 *кг/см*², путем изменения давления пружины *5*. Производительности насосов *4* указаны в табл. 2. Производительности ~0,5 *л/час* соответствует около 2,5 об/мин подвижного диска.

Большая работа была проделана по разработке профиля резиновой трубки (рис. 4) и подбору рецептуры резиновых смесей для ее изготовления**. Трубки круглого сечения быстро разрушались. Материал трубки с внутренним отверстием ромбического сечения испытывает при нажатии роликом малые деформации, что обуславливает возникновение относительно малых механических напряжений.

* Для большей равномерности подачи на колонну *III* насос *20* (рис. 1) имеет три конусообразных ролика.

** Подбор рецептуры и изготовление резиновой трубки были проведены в НИИРП В. И. Климовым, которому мы выражаем здесь признательность.

Это существенно повышает срок слубжы резиновых насосов. Трубка размеров, указанных на рис. 4, со специальной подкладкой, не нуждается в пропитке глицерином и надежно работает в течение 3000—5000 час. непрерывной работы.

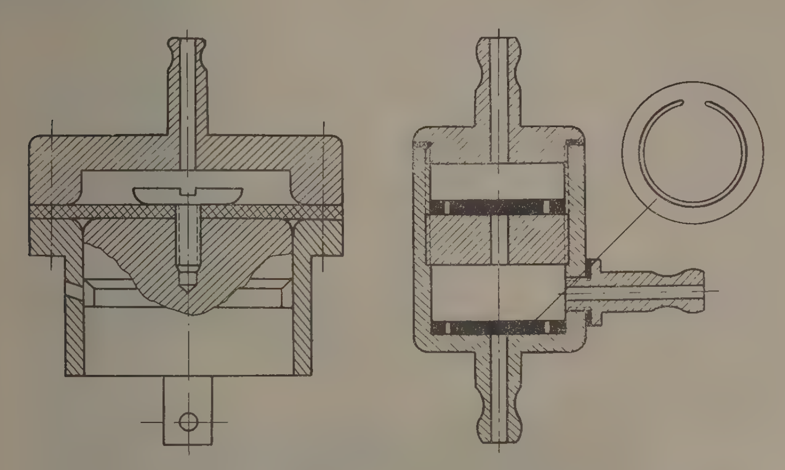


Рис. 5. Диафрагменно-плунжерный насос Рис. 6. Клапаны диафрагменно-плунжерного насоса

Насос 2 (рис. 1) производительностью до 10—12 *л/час* не мог быть выполнен по описанному принципу. Рабочим органом этого насоса является диафрагма из листовой резины 3,5 *мм* (рис. 5), связанная с бронзовым плунжером, который приводится в движение кривошипно-шатунным механизмом с амплитудой 5 *мм*. Раствор нитрата аммония соприкасается только с резиновой диафрагмой и крышкой нержавеющей стали. Язычковые клапаны (рис. 6), помещенные в выносной клапанной коробке, также выполнены из листовой резины.

ОГРАНИЧИТЕЛЬНАЯ ГОЛОВКА КОЛОННЫ *1* И СИГНАЛИЗАЦИЯ ПОДАЧИ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Ограничительная головка *3* на рис. 1 схематично показана на рис. 7. Корпус головки выполнен из стекла и состоит из двух полостей, разделенных перегородкой *2*. Через капиллярное отверстие *3* с капельницей *4* проходит постоянное количество раствора аммиачной селитры. Постоянный уровень жидкости обусловлен тем, что ее избыток сливается через трубку *6*, подача из насоса по трубке *5*. Давление в обеих полостях выравнивается через трубку *7*. Капиллярное отверстие *3* может периодически прочищаться стерженьком *9*, который, во избежание разрушения за счет коррозии, выполнен из стекла. Стерженек укрепляется на стеклянном ко-

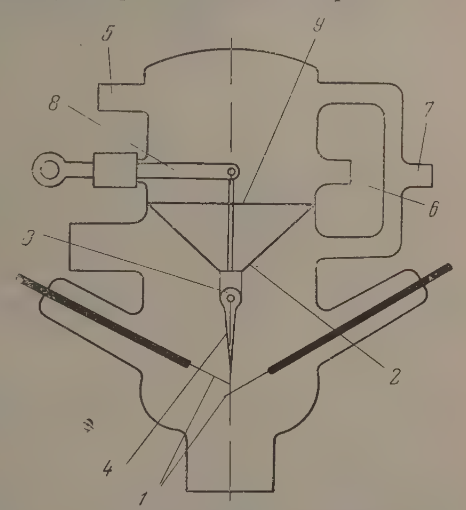


Рис. 7. Ограничительная головка колонны *1*

ромысле 8, которое выводится из головки через резиновую трубку. Противоположный конец коромысла связан с тягой, при помощи которой чистка капилляра осуществляется прямо из пульта управления.

Жидкость, стекающая по капельнице 4 (рис. 1), замыкает платиновые контакты 1 (рис. 7). При этом включаются сигнальные неоновые лампы, расположенные на пульте управления.

Контактные устройства такого же типа, соединенные с соответствующими неоновыми лампами, установленными на пульте управления, имеются и на колоннах *II* и *III*. Количество нитрата аммония на колоннах *II* и *III* определяется производительностью насосов 6 и 20 (рис. 1). Число вспышек сигнальных ламп соответствует числу стекающих капель. В процессе наладки применялась объективная регистрация числа капель и непрерывности подачи на ленте самопишущего механизма.

АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ УРОВНЯ КИПЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ В КАМЕРАХ ВТОРОЙ И ТРЕТЬЕЙ ОТПАРНЫХ КОЛОНОК

Жидкость из камер отпарных колонок откачивается насосами 16 (рис. 1). Производительность этих насосов задается тиратронными регуляторами (рис. 8), срабатывающими при замыкании контактов из ленточного нихрома 5 × 0,5 *мм*, помещенных в приемнике в нижней части колонок, при колебании уровня электропроводной жидкости. Для того чтобы избежать утечек через смоченное жидкостью стекло, контакты введены в камеру через отводы сложной формы. Когда контакты разомкнуты, на сетку тиратрона Л подается напряжение со вторичной обмотки трансформатора *ТР* 2 в такой фазе, чтобы тиратрон был заперт. При этом анодный ток не проходит через мотор насоса. При замыкании контактов на сетке тиратрона появляется нулевой потенциал, при котором через тиратрон, а следовательно, через мотор, пройдет анодный ток. При этом начинает работать насос, откачивающий жидкость из отпарной камеры.

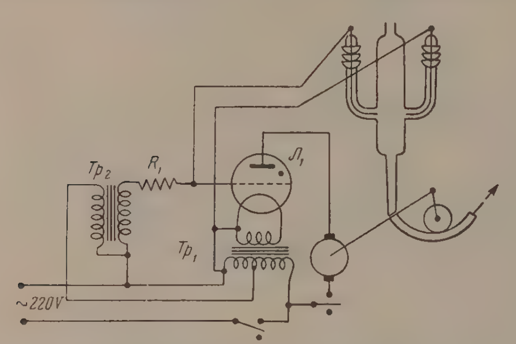


Рис. 8. Схема устройства для автоматического регулирования уровня в кубе отпарных колонн. Данные схемы: $Л_1$ — тиратрон ТГ-235; T_1 — трансформатор 100 W; 220/5 V; Tp_2 — трансформатор междуламповый 1 : 2, включенный на понижение напряжения: R_1 — сопротивление 10 kΩ 0,5 W

ОБРАТНЫЙ ПРЕДОХРАНИТЕЛЬНЫЙ КЛАПАН

Для поддержания вакуума в системе при авариях вспомогательной аппаратуры и случайных ошибках обслуживающего персонала установлены предохранительные обратные клапаны, конструкция которых показана на рис. 9. Основанием клапана служит резиновая пробка *1*, к которой прижимается резиновая полоска *3* толщиной 3,5 *мм*, укрепленная на пробке стеклянным штифтом *2*.

Такие клапаны работают совершенно безотказно при сравнительно небольших перепадах давления.

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЯ В СЕТИ, ПИТАЮЩЕЙ УЗЛЫ КАСКАДА

Отпарные колонки, отгоняющие аммиак из отработанной жидкости, могут успешно работать лишь при строгом соблюдении их теплового режима. Поэтому напряжение в электросети, питающей нагреватели отпарных колонок (общая мощность до 3 kW), стабилизируется посредством потенциал-регулятора с дистанционно-кнопочным управлением, выделенным на пульт управления.

НАЛАЖИВАНИЕ РАБОТЫ УСТАНОВКИ

Для достижения высокой вакуумной плотности установки последняя откачивалась масляным ротационным насосом до вакуума порядка 10^{-1}—10^{-2} *мм* рт. ст. Качество спаев стекла проверялось трансформатором Тесла. Суммарное патекание за сутки определялось изменением давления в системе за сутки.

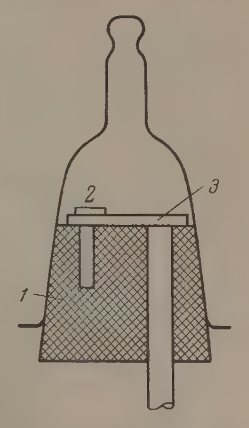


Рис. 9. Обратный клапан

Первые опыты по запуску отдельных секций каскада производились на 40%-ных растворах аммиачной селитры и едкого натра марки «ч.д.а.», причем оба раствора готовились на дестиллированной воде, получаемой от дестиллятора производительностью 400 — 500 *л/сутки*. Далее выяснилось, что раствор щелочи можно приготовлять из сухого технического едкого натра, растворяя его в обычной водопроводной воде. Вполне удовлетворительная фильтрация раствора аммония от окислов железа, содержащихся в аммиачной селитре, получается на отстойно-фильтрующей системе, описанной выше. Следует отметить, что весьма опасно попадание жира с рабочим раствором аммиачной селитры.

Раствор щелочи очищался в отстойной системе, причем желательно иметь две отдельные системы, позволяющие вести поочередную промывку отстойных камер.

Результаты проверки увеличения концентрации N^{15} на *III*, *II* и *I* колоннах таковы:

за 10 суток на *III* колонне получена 5,4-кратная концентрация N^{15}, против начальной;

за 9 суток на *II* колонне получена 4,4-кратная концентрация N^{15};

за 3 суток на *I* колонне получена 3,5-кратная концентрация N^{15}.

Было замечено, что предварительное смачивание насадки рабочим раствором NH_4NO_3 (заполнение секций) приводит к значительному повышению скорости концентрирования N^{15}. Измерения концентрации N^{15} производилась на масс-спектрометре, приспособленном для биологических целей.

Решающим условием хорошей работы отдельных секций каскада явился правильный режим работы реакционных камер и отпарных колонок. Помимо прямых масс-спектрометрических анализов, регулярно проводились анализы на содержание аммиака в отвалах (отработанная жидкость, прошедшая реакционную камеру и отпарную колонку). Подбором количества подаваемой щелочи в реакционную камеру (по объему приблизительно в полтора раза больше, чем подача аммония), а также подбором мощности подогрева отпарных колонок и камер достигалось снижение содержания аммиака в отвале до десятитысячных долей процента. Температура жидкости и пара при этом обычно была в пределах 60—70°C.

Налаживание работы всего каскада проводилось тем же способом. Следует указать признаки нормальной работы отпарных колонок: 1) рав-

номерность их прогрева по длине (на ощупь), 2) наличие конденсирующейся влаги в холодильниках.

Типовой график нарастания концентрации N^{15} по секциям каскада представлен на рис. 10. Как видно из него, колонка после запуска достигает стационарного режима после 40 суток непрерывной работы.

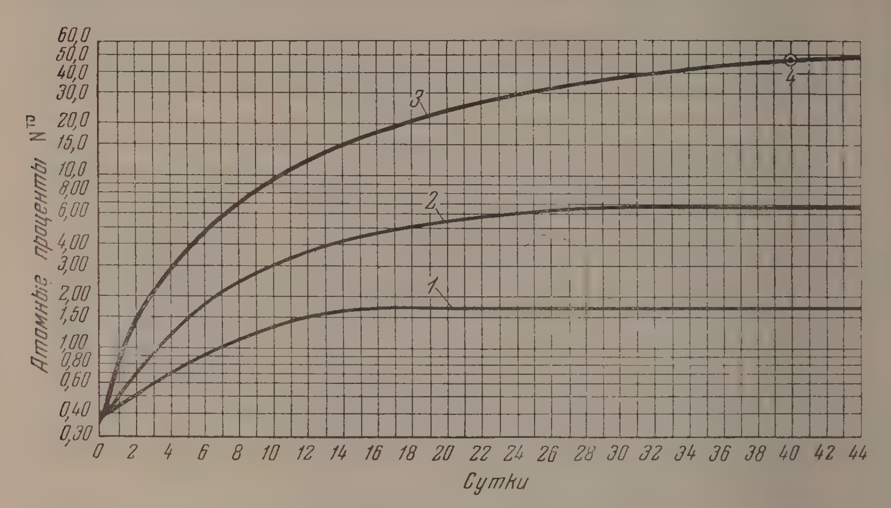


Рис. 10. Нарастание концентраций N^{15} по колоннам каскада: *1* — колонна *I*; 2 — колонна *II*; *3* — колонна *III*; *4* — отбор

АНАЛИЗ РАБОТЫ УСТАНОВКИ В СТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

Характеристика работы установки в установившемся режиме дана на табл. 2.

По данным табл. 2 было произведено графическое определение числа теоретических тарелок в каждой из укрепляющих колонн каскада [6] рис. 11.

Таблица 2

Характеристика работы установки при установившемся режиме. Отбор продукта: 0,47 г в сутки

Колонны	Орошение	Концентрация N^{15}		Давление		Температура отпарной камеры, °C	Электроподогреватель отпарной колонки, W
		нач.	конеч.	верх	низ		
	л/час	ат. %	ат. %	*мм* рт. ст.	*мм* рт. ст.		
I	4,2	0,38	2	60	100	65	1760
II	0,626	2	6,7	100	130	67	365
III	0,0544	6,7	48	130	150	65	350

Детали построения даны в численном примере к указанной выше работе. При определении флегмовых чисел учтено насыщение раствора нитрата аммония во *II* и *III* колоннах аммиаком. Степень насыщения принята по распределению тяжелого азота между аммиаком и нитратом аммония в конечном продукте, отбираемом из колонны (см. выше).

Результаты расчета даны в табл. 3.

Величины высоты, эквивалентной теоретической тарелке, на колоннах *I* и *II* получились ниже соответственных значений, рассчитанных из литературных данных [6] (с введением поправки к флегмовому числу на насыщение орошающей жидкости аммиаком). Уменьшение высоты, эквивалентной теоретической тарелке в колонне *III* (относительно колонны *I*), связано с увеличением удельной поверхности насадки (см. табл. 1). Причины резкого увеличения высоты, эквивалентной теоретической тарелке, на колонне *II* неясны. Возможно, что это связано с неточным расчетом флегмового числа.

Таблица 3

Расчетные показатели работы колонны каскада

Показатели	Колонны		
	I	*II*	*III*
Флегмовое число	17 600	4 250	306
Плотность орошения, *см³/см²* час	117	139	69
Число теоретич. тарелок по рис. 11	65	46	120
Высота, эквивалентная теоретической тарелке, *см*	14,5	20,5	7,8
Перепад давления на теоретическую тарелку, $\frac{\text{мм рт. ст.}}{\text{1 теор. тарел.}}$	0,6	0,65	0,16

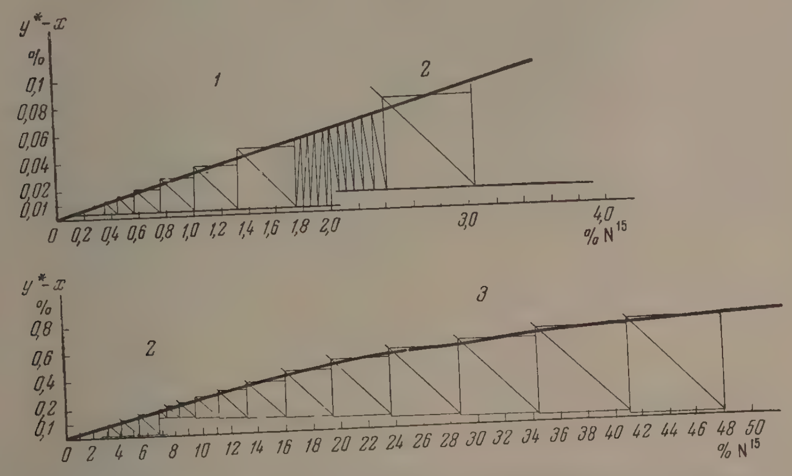


Рис. 11. Графоаналитическое определение числа теоретических тарелок по колоннам каскада при стационарном режиме работы. *1* — колонна *I* — 65 теоретических тарелок; *2* — колонна *II* — 46 теоретических тарелок; *3* — колонна *III* — 120 теоретических тарелок

В заключение авторы выражают признательность директору Института биологической и медицинской химии АМН СССР В. Н. Ореховичу за помощь в работе.

ВЫВОДЫ

1. Дано описание каскада из трех колонн для получения концентратов N^{15} методом химического обмена и обобщен трехлетний опыт его эксплуатации.

2. Описанное устройство, обладая относительной простотой, позволяет получать довольно значительный выход концентратов тяжелого азота. Постройка этой установки возможна ограниченными силами в обычных лабораторных условиях.

Академия медицинских наук СССР
Институт биологической и медицинской химии
Москва

Поступила
1.IX.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский, Химия изотопов, М., Изд-во АН СССР, 1952.
2. H. G. Thode, R. L. Graham, Z. A. Ziegler, Can. Journ. Res. B, 23, 40, 1945
3. М. Бенедикт, В Сб. «Физическая химия разделения газовых смесей», ИИЛ, М., 1949.
4. H. G. Thode, H. C. Urey, Journ. Chem. Phys., 7, 39, 1939.
5. Н. М. Жаворонков, К. Г. Бергман и М. Э. Аэров, Хим. пром., № 1, 1, 1952.
6. Н. М. Жаворонков и М. Э. Аэров, Хим. пром., № 5, 10, 1950.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ КАК ПОДХОД К ТЕОРИИ ПОДБОРА КАТАЛИЗАТОРОВ

I. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПЫТЫ С ОКИСЬЮ ХРОМА

А. А. Баландин и А. А. Толстопятова

Подбор катализаторов, как известно, является центральной проблемой катализа. Исторически оправдан эмпирический метод, обобщением которого является установление соответствия между группами реакций и катализаторов. Желательно исследовать в этом отношении все элементы системы Менделеева [1]. Однако развитие химии требует создания теории подбора катализаторов, и настало время приступить к решению этой важнейшей проблемы. Пути для построения такой теории наметились; при этом следует использовать элементы существующих теорий катализа [2]. Естественно, что теория подбора катализаторов должна базироваться на современных сведениях об атомном строении вещества.

Мультиплетная теория выводит из атомных моделей два критерия подбора твердых катализаторов — необходимость удовлетворения принципов структурного и энергетического соответствия [3]. Согласно принципу структурного соответствия, конфигурации молекул и катализаторов должны допускать геометрическое наложение реагирующих атомов на атомы решетки катализатора без заметного искажения конфигурации. Не менее важно, чтобы одновременно с этим удовлетворялся принцип энергетического соответствия, согласно которому адсорбционный потенциал q катализатора должен возможно ближе подходить к полусумме энергий связей $s/2$, разрывающихся и образующихся при реакции. Вещества, обладающие как слишком большими, так и слишком малыми адсорбционными потенциалами, не будут подходящими катализаторами для данной реакции.

Для наиболее распространенных дублетных реакций

```
    K             K    (M)      K
                 ^
A   D           A---D          A—D
|   |  ------>  |   |  -----> 
B   C           B---C          B—C      (1)
                 v
    K             K             K
```

имеем

$$u = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC},$$
$$s = Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}, \qquad (2)$$
$$q = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK},$$

где u — теплота реакции и Q — соответствующие энергии связей. Теплоты образования E' промежуточного дублетного комплекса M и его разложения E'' соответственно равны:

$$E' = -Q_{AB} - Q_{CD} + q, \qquad (3)$$
$$E'' = Q_{AD} + Q_{BC} - q. \qquad (4)$$

Из указанных двух величин более отрицательная является высотой энергетического (потенциального) барьера реакции. Для эндотермической реак-

ции эта высота будет минимальна при $q = s/2$ и равна $E_0' = E_0'' = u/2$. Графически эти соотношения изображаются в форме «вулканообразных» кривых [4].

Таким образом оказывается, что для подбора катализатора нужно знать величины энергий связи: 1) между атомами в реагирующих молекулах и 2) между теми же атомами и катализатором. Первые из них могут быть получены из термохимических данных на основании аддитивности теплот образования и могут быть найдены в таблицах [5]. Заместители при A в молекулах меняют Q_{AB} и т. д., однако в катализе этот эффект не так заметен — он в значительной мере компенсируется влиянием тех же заместителей на энергию связи Q_{A-K} и т. д. с катализатором, вследствие того что в уравнение (3) Q_{AB} и Q_{AK} входят с разными знаками. Существует ряд методов, позволяющих находить не средние, а индивидуальные энергии связи Q_{AB} [5].

Для нахождения энергий связи с катализатором Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK} в принципе также могут служить данные термохимии. Кроме того, одним из авторов был предложен кинетический метод [4], состоящий в том, что изучается кинетика нескольких реакций на одном и том же катализаторе и определяются их энергии активации ε. Отсюда по уравнению

$$\varepsilon = -{}^3/_4 E, \tag{5}$$

учитывающему, что при катализе происходит деформация связей, а не полный их разрыв, экспериментально находятся высоты энергетических барьеров. Реакции выбираются такие, чтобы в них реагирующие атомы повторялись в разных сочетаниях, позволяющих написать систему уравнений типа уравнения (3) и решить ее относительно искомых энергий связи. Так, реакциям дегидрогенизации углеводородов (I), дегидрогенизации спиртов (II) и дегидратации спиртов (III):

$$\mathrm{R_1R_2C(H)-C(H)R_3R_4} \longrightarrow \mathrm{R_1R_2C=CR_3R_4} + \mathrm{H_2};\quad \varepsilon_1; \tag{I}$$

$$\mathrm{R_1R_2C(H)-O-H} \longrightarrow \mathrm{R_1R_2C=O} + \mathrm{H_2};\quad \varepsilon_2; \tag{II}$$

$$\mathrm{R_1R_2C(H)-C(OH)R_3R_4} \rightarrow \mathrm{R_1R_2C=CR_3R_4} + \mathrm{H_2O};\quad \varepsilon_3 \tag{III}$$

(где R может быть и водород) соответствуют дублетные схемы со следующими индексами:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{C \dot{-} C} & \mathrm{C \dot{-} O} & \mathrm{C \dot{-} C} \\ \mid \quad \mid & \mid \quad \mid & \mid \quad \mid \\ \mathrm{H\,.\,H} & \mathrm{H\,.\,H} & \mathrm{H\,.\,OH} \\ \text{(I)} & \text{(II)} & \text{(III)} \end{array} \tag{6}$$

Энергии связи Q_{AB} и т. д. имеют значения:

$$Q_{C-H} = 90{,}5;\quad Q_{O-H} = 110{,}6;\quad Q_{O-C} = 77{,}1;$$
$$Q_{O=C} = 83{,}4 \text{ (первая реагирующая связь в кетонах)};\quad Q_{C-C} = 66{,}2; \tag{7}$$
$$Q_{C=C} = 46{,}7 \text{ (первая реагирующая связь)};\quad Q_{H-H} = 104{,}2.$$

Все Q, E и ε даны в *ккал/моль*. Следует обратить внимание на то, что все Q_{AB} и т. д. приведены по новым данным Коттрелла 1954 г. [5] в отличие от прежних работ (см. дальше).

Высота энергетических барьеров для E согласно уравнению (3) для схем (I), (II), (III) будет

$$E_1 = -2Q_{CH} + 2Q_{CK} + 2Q_{HK},$$
$$E_2 = -Q_{CH} - Q_{OH} + Q_{CK} + Q_{OK} + 2Q_{HK}, \qquad (8)$$
$$E_3 = -Q_{CH} - Q_{CO} + Q_{HK} + Q_{OK} + 2Q_{CK}.$$

Получаются три независимых уравнения с тремя неизвестными Q_{HK}, Q_{CK}, Q_{OK}. Решая уравнения (8), находим

$$Q_{HK} = 1/2\,(1/2\,E_1 + E_2 - E_3 + Q_{CH} + Q_{OH} - Q_{CO}) = 1/2\,(1/2 E_1 + E_2 - E_3) + 62;$$
$$Q_{CK} = 1/2\,(1/2\,E_1 - E_2 + E_3 + Q_{CO} + Q_{CH} - Q_{OH}) = 1/2\,(1/2\,E_1 - E_2 + E_3) + 28{,}5; \qquad (9)$$
$$Q_{OK} = 1/2\,(-3/2\,E_1 + E_2 + E_3 + Q_{C-O} + Q_{OH} - Q_{CH}) = 1/2\,(-3/2 E_1 + E_2 + E_3) + 48{,}6.$$

Числа 62 и т. д. получены подстановкой значений Q_{AB} из (7). Подобно тому как на Q_{AB}, Q_{CD}, Q_{AD}, Q_{BC} оказывают влияние соседние атомы в молекуле, так и на Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK} должны оказывать влияние соседние атомы катализатора, т. е. их природа, число и расположение, отсюда влияние добавок, носителя (если влияющие атомы другой природы, чем атомы катализатора) и способа приготовления (если влияющие атомы такие же, как и атомы активного центра катализатора).

Величины Q_{AK} и т. д. состоят из двух частей:

$$Q_{AK} = Q'_{AK} + \lambda, \qquad (10)$$

где Q'_{AK} есть энергия связи А — К внутри катализатора, а λ — слагаемое, передающее все влияние соседних атомов поверхности (сублимационный член). Путем исследования зависимости величин Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK} от генезиса открывается возможность найти из опыта величину влияния генезиса на сублимационный член, поскольку средние энергии Q_{AK} и т. д. остаются неизменными.

После первой теоретической работы [4] ее экспериментальные следствия были развиты в работах по исследованию зависимости адсорбционного потенциала окиси хрома от способа приготовления последней [6], по крекингу углеводородов [7] и гидрированию фурановых соединений [8], а также по кинетическому определению энергий связи молекул с окисью хрома [9], где впервые была доказана практическая осуществимость метода.

В настоящей работе кинетическим методом определены энергии атомов C, H и O с каталитически активными центрами окиси хрома, полученной осаждением содой из нитрата хрома. Для этого найдены энергии активации дегидрогенизации циклогексана и метилциклогексана, а также дегидрогенизации и дегидратации изопропилового и н-бутилового спиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора окиси хрома. Готовились 10%-ные растворы $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (чистый) и Na_2CO_3 (безводный, «ч. д. а.»), затем к раствору нитрата хрома прибавлялся при размешивании раствор соды до щелочной реакции; температура осаждения 60°. Гидроокись хрома отмывалась многократной декантацией дестиллированной водой до отрицательной реакции на ион NO_3' (дифениламиновая проба). Осадок сушился в сушильном шкафу при 110—120°. Для работы брались порции этого катализатора, нагревались в реакционной трубке до полного удаления влаги при продувании воздуха при 360° и затем обрабатывались очищенным от кислорода и влаги электролитическим водородом при постепенном повышении температуры до 400°. Регенерировался катализатор продуванием воздуха при 400—450°.

Исходные вещества. Исходные вещества предварительно перегонялись и имели следующие константы:

Циклогексан: т. кип. 84°; d_4^{20} 0,7792; n_D^{20} 1,4266.

Метилциклогексан: т. кип. 100°; d_4^{20} 0,7692; n_D^{20} 1,4230.

Изопропиловый спирт: т. кип. 82°; d_4^{20} 0,7860; n_D^{20} 1,3772.

н-Бутиловый спирт: т. кип. 117°; d_4^{20} 0,8096; n_D^{20} 1,3990.

Прибор и методика проведения опытов. Опыты проводились в установке проточного типа, принятой в нашей лаборатории. Температура электропечи поддерживалась терморегулятором постоянной с точностью до 1° и измерялась термопарой нихром-константан с точностью до 0,5°. Карман термопары помещался в середине слоя катализатора. Кварцевая реакционная трубка $d = 18$ *мм* была соединена на шлифах с приемником. Скорость подачи исходного вещества регулировалась электромотором Уоррена, соединенным со шприцем. Газ собирался в газометре с постоянным уровнем и анализировался в приборе ВТИ. Объем выделяющегося газа измерялся с точностью до 0,5 *мл* и приводился к нормальным условиям. Отсчеты производились в среднем в течение 30—40 мин. после установления стационарного состояния (через 10—12 мин.). Во всех опытах стационарный режим выдерживался хорошо, и падения или подъема активности не наблюдалось.

Таблица 1

Дегидрогенизация циклогексана на Cr_2O_3 5 г; длина слоя 2,5 см; скорость пуска 0,2 *мл/мин*; $\varepsilon_1 = 34,5$ *ккал/моль*

№ оп.	Темпер. °C	m_{H_2} мл/3 мин.	% превращ.
1	470	12,9	3,5
2	470	12,9	3,5
5	470	13,3	3,6
8	470	10,5	2,8
11	492	26,4	7,1
12	492	28,8	8,0
6	514	47,1	12,6
7	514	52,2	14,0
9	525	51,0	13,7
10	525	54,3	14,6
3	549	84,0	22,6
4	549	81,0	21,7

Дегидрогенизация циклогексана. Реакция проводилась в температурном интервале 470—550°. В газообразных продуктах обнаружен только водород. Результаты опытов сведены в табл. 1. В табл. 1 в первом столбце приведены номера опытов в порядке их выполнения, во втором столбце — температура опыта, в третьем — скорость дегидрогенизации m в миллилитрах H_2 при нормальных условиях, выделившихся за 1 или 3 мин. В четвертом столбце приведены проценты превращения. Табл. 1 показывает, что результаты опытов воспроизводимы: при возвращении к прежней температуре получаются практически прежние данные. Большинство опытов преднамеренно проводилось в условиях, когда процент превращения мал, так как в этих случаях энергия активации дегидрогенизации ε_1 может быть найдена непосредственно из m. Для циклогексана она найдена равной $\varepsilon_0 = 34,5$ *ккал/моль*. Насколько хорошо наблюденные точки укладываются на прямую Аррениуса, видно из рис. 1, на котором lg m отложен как функция $1/T$. Когда процент превращения повышался, линия искривлялась, и ε определялась из нижней, прямолинейной части.

Аналогичным образом в настоящей статье представлены результаты, полученные для других реакций.

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА

Эта реакция проводилась на двух образцах катализатора одного и того же способа приготовления при температурах 450—525°. Газообразные продукты реакции состояли тоже только из водорода. Результаты см. в табл. 2 и 3 и на рис. 1. Энергия активации найдена равной $\varepsilon_1' = 38,0$ и $\varepsilon_1'' = 38,6$ *ккак/моль*.

Следует заметить, что хотя данный катализатор сохранял свою активность при проведении над ним метилциклогексана, однако он отравился после проведения над ним смесей метилциклогексана с толуолом. Результаты для такого отравленного катализатора приведены в табл. 4; после отравления энергия активации изменилась. Поскольку это показывает, что изменилась активная поверхность, ε_1''' для отравленного катализатора в дальнейшие расчеты не вводилась.

Таблица 2

Дегидрогенизация метилциклогексана на Cr_2O_3 5 *г*; длина слоя 5 *см*; скорость пуска 0,2 *мл/мин*; $\varepsilon'_1 = 38{,}0$ *ккал/моль*

№ оп.	Темпер. °C	m_{H_2} *мл*/мин	% превращ.
3	460	3,5	3,3
4	460	4,2	4,0
1	482	6,1	5,8
2	482	6,9	6,6
9	482	9,1	8,7
10	482	9,1	8,7
7	503	11,5	11,0
8	503	12,5	11,9
5	525	22,5	21,4
6	525	22,0	21,0

Таблица 3

Дегидрогенизация метилциклогексана на Cr_2O_3 4,8 *г*; длина слоя 5 *см*; скорость пуска 0,2 *мл/мин*; $\varepsilon''_1 = 38{,}6$ *ккал/моль*

№ оп.	Темпер. °C	m_{H_2} *мл*/мин	% превращ.
3	425	1,5	1,4
7	434	2,4	2,3
1	450	3,4	3,2
4	452	4,7	4,5
2	475	10,7	10,4
5	475	11,0	10,5
6	500	24,6	23,4
8	500	22,7	21,6

Таблица 4

Дегидрогенизация метилциклогексана на Cr_2O_3 (после проведения смесей с толуолом) 5 *г*; длина слоя 5 *см*; скорость пуска 0,2 *мл/мин*; $\varepsilon'''_1 = 12{,}9$ *ккал/моль*

№ оп.	Темпер. °C	m_{H_2} *мл*/мин	% превращ.
5	425	10,0	9,5
6	425	10,6	10,1
1	450	14,7	14,0
2	450	14,3	13,6
3	478	18,4	17,5
4	478	18,6	17,7
7	500	23,3	22,2
8	500	25,2	24,0

Таблица 5

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта на Cr_2O_3 11 *г*; длина слоя 5 *см*; скорость пуска 0,17 *мл/мин*; $\varepsilon_2 = 6{,}4$; $\varepsilon_3 = 13{,}1$ *ккал/моль*

№ оп.	Темпер. °C	m *мл* газа в 1 мин.	Состав газа в %		m_{H_2} *мл* в 1 мин.	$m_{C_nH_{2n}}$ *мл* в 1 мин.	% превращения	
			C_nH_{2n}	H_2			по H_2	по C_nH_{2n}
2	318	16,6	2,5	97,5	16,2	0,4	32,7	0,8
7	320	17,2	2,6	93,4	16,8	0,4	34,0	0,8
3	344	24,6	2,0	98,0	23,9	0,7	48,4	1,4
4	360	23,0	5,3	94,7	21,8	1,2	44,0	2,4
1	364	24,8	5,4	94,6	23,5	1,3	47,5	2,6
5	390	34,6	6,5	93,5	32,6	2,2	65,9	4,4
6	425	40,8	7,5	92,5	37,8	3,8	76,4	6,1

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ И ДЕГИДРАТАЦИЯ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

С изопропиловым спиртом на окиси хрома проводились две реакции — дегидрогенизация и дегидратация; газообразные продукты в основном на 92—97% состояли из водорода и на 2,0—7,5% — из непредельных. Полученные результаты приведены в табл. 5 и на рис. 1. Энергия актива-

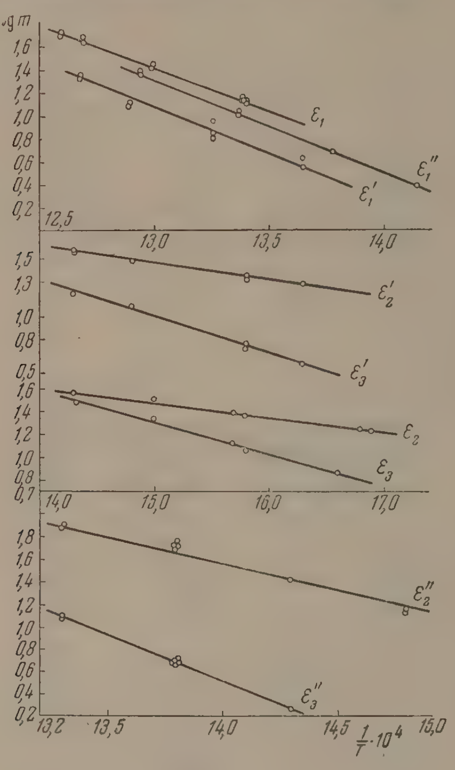


Рис. 1

ции реакции дегидрогенизации оказалась равной $\varepsilon_2 = 6{,}4$, а дегидратации $\varepsilon_3 = 13{,}1$ *ккал/моль*.

На другом образце окиси хрома того же самого приготовления для изопропилового спирта были найдены значения $\varepsilon_2' = 6{,}7$ и $\varepsilon_3' = 15{,}0$ *ккал/моль* (см. табл. 6 и рис. 1).

Таблица 6

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта на Cr_2O_3 10 *г*; длина слоя 5 *см*; скорость пуска 0,17 *мл/мин*; $\varepsilon'_2 = 6{,}7$; $\varepsilon'_3 = 15{,}0$ *ккал/моль*

№ оп.	Темпер. °C	m мл газа в 1 мин.	Состав газа в %		m_{H_2} мл в 1 мин.	$m_{C_nH_{2n}}$ мл в 5 мин.	% превращения	
			C_nH_{2n}	H_2			по H_2	по C_nH_{2n}
2	340	22,2	3,6	96,4	21,4	4,0	43,3	1,6
1	360	24,0	5,2	94,8	22,8	6,1	46,2	2,4
3	360	23,5	5,4	94,6	22,2	6,3	45,4	2,6
4	400	36,0	7,0	93,0	33,5	12,6	67,7	5,0
5	425	42,0	7,6	92,4	38,8	16,0	78,4	6,4

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ И ДЕГИДРАТАЦИЯ н-БУТИЛОВОГО СПИРТА

Реакция была исследована в температурном интервале 400—450°. Кроме дегидрогенизации и дегидратации шли и другие, побочные реакции. Газ, кроме водорода и непредельных, содержал CO и CO_2. Полученные результаты приведены в табл. 7 и на рис. 1. Энергия активации дегидрогенизации ε_2'' рассчитывалась из скорости выделения водорода, а дегидратации — из скорости выделения непредельных газов. Таким образом найдено: $\varepsilon_2'' = 21{,}5$ и $\varepsilon_3''' = 37{,}0$ *ккал/моль*. Результаты приведены в табл. 7.

Таблица 7

Дегидрогенизация и дегидратация н-бутилового спирта на Cr_2O_3 2,5 г; объем 2,6 *мл*; скорость пуска 0,2 *мл/мин*; $\varepsilon''_2 = 21{,}5$; $\varepsilon'''_3 = 37{,}0$ *ккал/моль*

№ оп.	Темпер. °C	m *мл* газа в 3 мин.	Состав газа в %				m_{H_2} *мл* в 3 мин.	$m_{C_nH_{2n}}$ *мл* в 3 мин.	% превращения	
			CO_2	C_nH_{2n}	CO	H_2			по H_2	по C_nH_{2n}
2	400	15,8	3,0	5,2	3,8	88,0	13,9	0,8	9,5	0,5
10	400	15,8	2,9	2,5	3,9	90,7	14,3	0,4	9,7	0,3
7	425	26,4	1,8	6,9	3,4	87,9	23,2	1,8	15,8	1,2
1	450	63,0	3,1	8,6	12,2	75,1	47,4	5,4	32,2	3,7
3	450	56,3	0,2	8,6	9,7	81,5	45,8	4,8	31,2	3,3
6	450	53,7	2,1	7,8	10,6	79,5	42,7	4,2	29,1	2,8
8	450	63,1	2,4	8,4	11,3	77,9	49,0	5,3	33,3	3,6
4	450	57,9	2,7	8,2	11,3	77,8	45,0	4,7	30,6	3,2
5	475	104,7	3,2	11,5	15,8	69,5	72,6	22,2	49,4	8,2
9	475	104,6	2,7	11,7	16,9	69,3	72,5	12,2	49,3	8,4

Для другого образца катализатора того же приготовления найдено $\varepsilon_2''' = 26{,}6$ и $\varepsilon_3''' = 40{,}8$ *ккал/моль*.

Энергии связей. Из найденных здесь энергий активации (столбцы 1, 2, 3 табл. 8) были рассчитаны по уравнениям (5) и (9) энергии связи (столбцы 4, 5, 6) и адсорбционные потенциалы q (столбцы 7, 8,

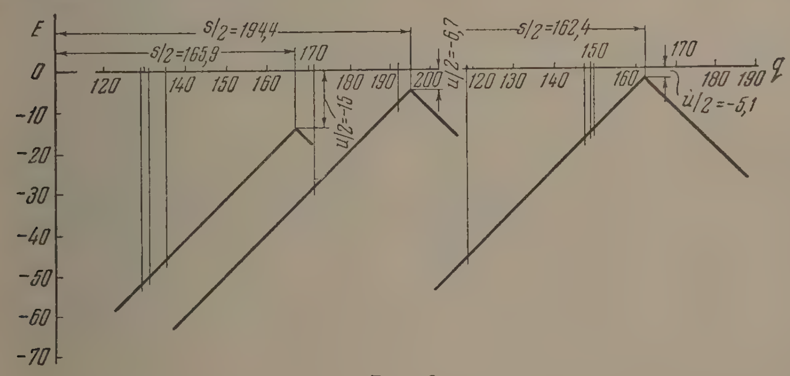


Рис. 2

9 табл. 8). За атом катализатора K в Q_{AK} следует считать атом Cr или, вернее, ложбину между двумя атомами Cr согласно представлениям, развитым в [10].

Полученные результаты позволяют построить вулканообразные кривые и их секущие по методу, данному ранее [4]. Это выполнено в масштабе на рис. 2 следующим образом. Из уравнения (3) видно, что E' как функ-

Таблица 8

Энергии активации ε, энергии связи атомов реагирующих молекул с катализатором $Q_{АК}$ и адсорбционные потенциалы q в *ккал/моль* на Cr_2O_3 (приготовленной осаждением азотнокислого хрома содой)

Дегидрогенизация углеводородов ε_1	Дегидрогенизация спиртов ε_2	Дегидратация спиртов ε_3	$Q_{НК}$	$Q_{СК}$	$Q_{ОК}$	q_1	q_2	q_3	$-E_1$	$-E_2$	$-E_3$
C_6H_{12}	Изо-C_3H_7OH										
34,5	6,4	13,1	55,0	12,4	70,0	134,8	192,4	149,8	46	8,5	17,5
34,5	6,7	15,0	56,1	11,4	68,6	135,0	192,2	147,5	46	8,9	20,0
$CH_3C_6H_{11}$	Изо-C_3H_7OH										
38,0	6,4	13,1	53,9	11,3	73,5	130,4	192,6	150,0	50,6	8,5	17,5
38,0	6,7	15,0	54,9	10,2	72,0	130,2	102,0	147,3	50,6	8,9	20,0
38,6	6,4	13,1	53,7	11,1	74,1	129,6	192,6	150,0	51,5	8,5	17,5
38,6	6,7	15,0	54,7	10,0	72,6	129,4	192,0	147,3	51,5	8,9	20,0
	Среднее		54,7	11,0	71,8						
C_6H_{12}	н-C_4H_9OH										
34,5	21,5	37,0	60,9	6,6	44,0	135,0	172,4	118,1	46	28,7	49,3
$CH_3C_6H_{11}$	н-C_4H_9OH										
38,0	21,5	37,0	59,7	5,5	47,5	130,4	172,4	118,2	50,6	28,7	49,3
38,6	21,5	37,0	59,5	5,3	48,1	129,6	172,4	118,2	51,5	28,7	49,3

ция адсорбционного потенциала q, представляет собой прямую линию (так как q входит в уравнение в первой степени), возрастающую (так как знак перед q положителен) и идущую под углом 45° к оси абсцисс (так как коэффициент перед переменной q равен единице). Согласно уравнению (4), E'' представляет собой аналогичную, но убывающую (так как знак перед q отрицательный) функцию от q. По соображениям, указанным выше, для кинетики важны только ветви прямых, располагающиеся ниже точки их пересечения. В этой точке, т. е. в вершине, $E' = E''$, ей соответствуют координаты: $u/2$ и $s/2$ (см. выше). В случае, рассматриваемом в настоящей работе, имеются три реакции: дегидрогенизация углеводородов (I), дегидрогенизация спиртов (II) и дегидратация спиртов (III). Следовательно, здесь имеются три «вулканообразных» кривых. Координаты их вершин при подстановке энергий связи Q_{AB}, приведенных в [6], в уравнения (2) находятся соответственно равными: $s_1/2 = 165{,}9$; $u_1/2 = -15{,}0$; $s_2/2 = 195{,}1$; $u_2/2 = -6{,}0$; $s_3/2 = 162{,}4$; $u_3/2 = -5{,}1$ *ккал/ моль*. На рис. 2 на расстояниях на оси ординат q_1, q_2, q_3 (табл. 8) проведены вертикальные секущие, отрезки которых от оси абсцисс до места их пересечения с «вулканообразной» кривой соответствуют высоте энергетических барьеров E_1, E_2, E_3.

Обсуждение найденных здесь результатов будет произведено в следующей статье, где они будут сопоставлены с результатами других работ.

ВЫВОДЫ

Определены энергии активации дегидрогенизации циклогексана и метилциклогексана, а также дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта на катализаторе окиси хрома, осажденной содой. Из найденных данных определены энергии связи атомов H, C и O с атомами Cr, а также адсорбционные потенциалы. Построены «вулканообразные» кривые. Работа подтверждает практическую осуществимость кинетического определения энергий связи с катализатором, что важно для теории подбора катализаторов.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
11.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Усп. химии, 13, 365, 1944.
2. А. А. Баландин, Изв. АН СССР ОХН, 4, 624, 1955.
3. А. А. Баландин, Юбил. сборн., посв. XXX-летию Великой Октябрьской социалистической революции, Изд-во АН СССР, М., 1947, т. 1, стр. 637.
4. А. А. Баландин, Журн. общ. химии, 16, 793, 1946.
5. П. Коттрелл. Прочность химической связи, ИИЛ, 1956.
6. А. А. Баландин, А. И. Кукина, ДАН, 64, 65, 1949.
7. В. И. Оборин, Журн. общ. химии, 18, 613, 1948.
8. А. А. Баландин, А. А. Пономарев, ДАН, 100, 917, 1955.
9. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, ДАН, 94, 49, 1954.
10. А. А. Баландин, ДАН, 97, 449, 1954.

О РАСЧЕТАХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ ПО ИЗОТОПНОМУ ОБМЕНУ ВОДОРОДА

Я. М. Варшавский и В. Р. Калиначенко

При изучении изотопного обмена водорода в среде жидкого бромистого дейтерия нами было установлено, что коэффициент распределения (α) дейтерия между связями С — Н и Н — Br сильно отличается от единицы [1, 2]. В дальнейшем было показано [3], что отклонение α от единицы является, скорее, правилом, чем исключением. Поэтому возникла необходимость в выводе общей формулы для расчета числа атомов водорода, вступивших в обмен при данных условиях, которым наиболее удобно характеризовать степень обмена.

Ниже выведены формулы для расчета величины α из опытных данных, а также числа обменноспособных и обменявшихся атомов с учетом возможного отклонения α от единицы. Впервые формулу для вычисления α для случая обмена в тяжелой воде вывели А. И. Бродский и О. К. Скарре [4].

В зависимости от химического строения молекул разные Н-атомы в них могут обмениваться с различной скоростью. Соответствующие различия иногда могут быть настолько велики, что для определенной группы Н-атомов обменное равновесие в данных условиях будет достигнуто уже тогда, когда для остальных Н-атомов, в пределах ошибок опыта, еще нельзя обнаружить признаков обмена. Первую группу Н-атомов условимся называть обменноспособными атомами и обозначим их число в молекуле через n'. Общее число Н-атомов в молекуле обозначим через N; c^0, c и c' — концентрации дейтерия (ат.%) в расчете на N атомов водорода, соответственно, в начале опыта по обмену, в момент окончания опыта и после достижения равновесия; c^* и c'^* — концентрации дейтерия (ат.%) в расчете на n' атомов водорода, соответственно в момент окончания опыта и после достижения равновесия; M^0 и M' — средние молекулярные веса, отвечающие концентрациям дейтерия соответственно c^0 и c'; p — навеска (г) данного компонента. Индексы 1 и 2 соответствуют компонентам 1 и 2, участвующим в обменной реакции.

Степень обмена можно характеризовать числом (n) обменявшихся атомов, которое представляет собой усредненное по всем молекулам число атомов дейтерия, находящихся в молекуле данного компонента к моменту окончания опыта по обмену, при условии, если второй компонент взят в бесконечно большом количестве и при прямом обмене является полностью дейтерированным, а при обратном обмене не содержит дейтерия.

Если требуется определить число n для данного компонента в условиях, при которых в конце опыта по обмену молекулы второго компонента содержат атомы обоих изотопов водорода, то следует учесть эффект разбавления, а также отличие α от единицы. Число n для любого из компонентов определяется следующим уравнением:

$$n = n'\frac{c}{c'} = n'\frac{c^*}{c'^*}. \qquad (1)$$

В ходе реакции число n непрерывно меняется от 0 до n'. Способность числа n принимать дробные значения обусловлена тем, что оно является усредненным по всем молекулам данного компонента.

Число n для данного компонента можно определить, если проводить реакцию обмена до равновесия при избытке полностью дейтерированного второго компонента. Установив концентрацию дейтерия в исследуемом компоненте, после того как все n' атомов водорода заместятся на дейтерий, легко определить число n'. Если же обменную реакцию проводят с частично дейтерированным вторым компонентом, то для определения n' необходимо знать величину α. По определению:

$$\alpha = \frac{c_1'^*}{100 - c_1'^*} \bigg/ \frac{c_2'^*}{100 - c_2'^*}. \qquad (2)$$

Если $N = n'$, то $c'^* = c'$; если же $N \neq n'$, то учитывая, что $c'N = c'^*n'$, имеем

$$\alpha = \frac{c_1'}{100\,\frac{n_1'}{N_1} - c_1'} \bigg/ \frac{c_2'}{100\,\frac{n_2'}{N_2} - c_2'}. \qquad (3)$$

Таким образом для определения α необходимо знать n_1' и n_2'. Подставив в уравнение (3) значения c' для обоих компонентов (для одного — полученное в результате изотопного анализа, а для другого — вычисленное из материального баланса), а также значения n_1' и n_2', легко определить значение α.

Следует иметь в виду, что разным типам связей в принципе соответствуют разные значения α [3]. В тех случаях, когда неравноценность отдельных Н-атомов в молекулах выходит за пределы ошибок опыта, расчет величины α нужно проводить отдельно для каждого «сорта» атомов водорода.

Уравнение материального баланса по дейтерию для случая прямого обмена ($c_1^0 = 0$) имеет вид:

$$\frac{c_2^0 N_2 p_2}{M_2^0} = \frac{c_2' N_2 p_2}{M_2'} + \frac{c_1' N_1 p_1}{M_1'} \qquad (4)$$

а для случая обратного обмена ($c_2^0 = 0$):

$$\frac{c_1^0 N_1 p_1}{M_1^0} = \frac{c_2' N_2 p_2}{M_2'} + \frac{c_1' N_1 p_1}{M_1'}. \qquad (5)$$

Если по условиям опыта величину c_1' определяют экспериментально, а c_2' вычисляют из материального баланса, то, подставив значение c_2' из уравнений (4) и (5) в уравнение (3), получим формулы для вычисления величины α. В случае прямого обмена

$$\alpha_{(\text{пр})} = \frac{c_1'}{100\,\frac{n_1'}{N_1} - c_1'} \Bigg/ \frac{c_2^0\,\frac{M_2'}{M_2^0} - c_1'\,\frac{N_1 p_1 M_2'}{N_2 p_2 M_1'}}{100\,\frac{n_2'}{N_2} - \left(c_2^0\,\frac{M_2'}{M_2^0} - c_1'\,\frac{N_1 p_1 M_2'}{N_2 p_2 M_1'}\right)}. \qquad (6)$$

В случае обратного обмена

$$\alpha_{(\text{обр})} = \frac{c_1'}{100\,\frac{n_1'}{N_1} - c_1'} \Bigg/ \frac{\left(\frac{c_1^0}{M_1^0} - \frac{c_1'}{M_1'}\right)\frac{N_1 p_1 M_2'}{N_2 p_2}}{100\,\frac{n_2'}{N_2}\left(\frac{c_1^0}{M_1^0} - \frac{c_1'}{M_1'}\right)\frac{N_1 p_1 M_2'}{N_2 p_2}}. \qquad (7)$$

Все величины, входящие в уравнения (6) и (7), могут быть получены из опыта или рассчитаны на основании опытных данных. Значения M' рассчитываются по формуле

$$M' = M^{(\mathrm{H})} + \frac{c}{100}\left[M^{(\mathrm{D})} - M^{(\mathrm{H})}\right],$$

где $M^{(\mathrm{H})}$ и $M^{(\mathrm{D})}$ — молекулярные веса данного компонента, не содержащего соответственно дейтерия и протия. Если известна величина α и число n' для одного из компонентов, то при помощи уравнений (6) и (7) можно вычислить число n' для другого компонента. В случае прямого обмена

$$n'_{1\,(\text{пр})} = \frac{c'_1 N_1}{\alpha c'_{2\,(\text{пр})}}\left[\frac{n'_2}{N_2} + \frac{c'_{2\,(\text{пр})}}{100}(\alpha - 1)\right]; \tag{8}$$

в случае обратного обмена

$$n'_{1\,(\text{обр})} = \frac{c'_1 N_1}{\alpha c'_{2\,(\text{обр})}}\left[\frac{n'_2}{N_2} + \frac{c'_{2\,(\text{обр})}}{100}(\alpha - 1)\right]. \tag{9}$$

Значения $c'_{2\,(\text{пр})}$ и $c'_{2\,(\text{обр})}$ рассчитываются при помощи уравнений (4) и (5).

Для вычисления числа обменявшихся атомов подставим значения n из уравнений (8) и (9) в уравнение (1):

$$n_{1\,(\text{пр})} = \frac{c_1 N_1}{c'_{2\,(\text{пр})}\alpha}\left[\frac{n'_2}{N_2} + \frac{c'_{2\,(\text{пр})}}{100}(\alpha - 1)\right]; \tag{10}$$

$$n_{1(\text{обр})} = \frac{c_1 N_1}{c'_{2\,(\text{обр})}\alpha}\left[\frac{n'_2}{N_2} + \frac{c'_{2\,(\text{обр})}}{100}(\alpha - 1)\right]. \tag{11}$$

Величину c_1 определяют экспериментально. Если опыт прекращают до достижения равновесия, то величину c'_2 из этого же опыта экспериментально определить нельзя, поскольку она соответствует состоянию равновесия. Эту величину для прямого и обратного обмена можно вычислить из уравнения (3), подставив в него значения c'_1 из уравнений (4) или (5):

$$c'_{2\,(\text{пр})} = \sqrt{\left(\frac{A}{2}\right)^2 + B} - \frac{A}{2}, \tag{12}$$

где

$$A = \frac{100\, n'_2}{(\alpha - 1)\, N_2}\left(\frac{n'_1 p_1 M_2 \alpha}{n'_2 p_2 M'_1} + 1\right) - c_2^0 \frac{M'_2}{M_2^0};$$

$$B = \frac{100\, n'_2 M'_2 c_2^0}{(\alpha - 1) M_2^0 N_2};$$

$$c'_{2\,(\text{обр})} = \sqrt{\left(\frac{E}{2}\right)^2 + F} - \frac{E}{2}, \tag{13}$$

где

$$E = \frac{100\, n'_2}{(\alpha - 1)\, N_2}\left(\frac{n'_1 p_1 M'_2 \alpha}{n'_2 p_2 M'_1} + 1\right) - \frac{c_2^0 N_1 p_1 M'_2}{N_2 p_2 M'_1};$$

$$F = \frac{100\, c_1^0 p_1 M'_2 N_1 n'_2}{(\alpha - 1)\, p_2 M_1^0 N_2^2}.$$

Зная число n, легко вычислить долю обмена от равновесного (n/n'), которая используется многими авторами для характеристики степени обмена.

В тех случаях, когда $N = n'$, когда исходные концентрации дейтерия невелики (т. е. $M' \simeq M^\circ$) и когда значение α близко к единице, формулы для вычисления α и n могут быть значительно упрощены.

При значениях α, близких к единице, и малых концентрациях меченых атомов реакции изотопного обмена критически протекают, как известно, по уравнению первого порядка и выражение для константы скорости, k, водородного обмена имеет вид:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{n'}{n' - n}. \tag{14}$$

Определив число n, соответствующее времени обмена t, и зная n', при помощи уравнения (14) легко вычислить значение константы скорости k.

Число n и величину k в принципе следует рассчитывать для каждого из «сортов» обменноспособных атомов водорода в молекуле с учетом соответствующих значений α. Если этого не делать, то число n и величина k получаются усредненными по всем обменноспособным атомам, независимо от характерной для каждого из них скорости обмена.

Следует отметить, что формулы для вычисления n_1' и n_1 могут быть использованы также для вычисления n_2' и n_2 при условии соответствующей замены индексов во всех других величинах.

Выражаем благодарность проф. А. И. Шатенштейну за ценные советы.

ВЫВОДЫ

Выведены общие формулы для вычисления из опытных данных коэффициента распределения дейтерия, а также для определения числа обменноспособных и обменявшихся атомов с учетом неравноценности разных атомов водорода в молекулах и при условии, что величина α может отличаться от единицы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
4.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн и Я. М. Варшавский, ДАН, 85, 157, 1952.
2. В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский и А. И. Шатенштейн, ДАН, 91, 577, 1953.
3. Я. М. Варшавский и С. Э. Вайсберг, ДАН, 100, 97, 1955; Журн. физ. химии, 29, 529, 1955.
4. А. И. Бродский и О. К. Скарре, Журн. физ. химии, 6, 1433, 1935.

ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПОМОЩИ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО ЭМИТТОРА ИОНОВ

Г. М. Панченков, П. А. Акишин, Н. Н. Васильев, О. Т. Никитин и С. Д. Моисеев

Используя предложенный нами [1, 2] для целей масс-спектрометрического изотопного анализа новый эмиттор ионов, представляющий собой синтетический алюмосиликатный ионообменник, в котором активный водород замещен катионом исследуемого элемента, в настоящей работе нами разработаны методики анализа и произведены определения изотопного состава щелочных элементов — лития, калия и рубидия.

При проведении изотопных анализов могут преследоваться различные цели:

1) определение относительного содержания изотопов в образце;

2) установление различия в изотопном составе разных образцов и

3) установление истинного или абсолютного изотопного состава элемента.

Измерения последнего типа являются наиболее трудными, так как величины ионных токов изотопов, регистрируемые выходным прибором масс-спектрометра, строго говоря, не соответствуют процентному содержанию их в анализируемом образце. Это расхождение связано с наличием ряда изотопных эффектов и искажений, имеющих место в процессах образования, фокусирования и регистрации ионного пучка [3], полный учет которых весьма затруднителен. Поэтому определение истинного соотношения распространенностей изотопов возможно только при проведении измерений в совершенно идентичных условиях на масс-спектрометрах, предварительно прокалиброванных по известным изотопным смесям [4, 5].

Поскольку применение искусственных калибровочных изотопных смесей возможно только в немногих, наиболее хорошо оснащенных лабораториях, то очевидно, что представляет существенный интерес использование в качестве эталонов изотопных отношений природных продуктов с надежно установленным изотопным составом. Такие вторичные эталоны, применяемые на определенных участках шкалы масс, позволят производить корреляцию данных, полученных разными авторами. В настоящей работе в качестве вторичного эталона изотопных отношений использовано отношение K^{39}/K^{41} по данным Нира [4], благодаря чему возможно уточнение изотопного состава лития, по которому в литературе имеются сильно расходящиеся данные.

Приводимые ниже методики изотопного анализа лития, калия и рубидия обладают некоторыми преимуществами перед описанными в литературе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтетический алюмосиликатный ионообменник приготовлялся смешением алюмогеля и геля кремневой кислоты в соотношении 1 : 4 (в молях) при тщательном их растирании *. Полученная смесь высушивалась на воздухе сначала при комнатной температуре, а затем при температуре около 100° и прокаливалась в трубчатой печи

* Указанный состав и описанные ниже условия приготовления являются оптимальными (см. [1, 2]).

в токе сухого воздуха при температуре 500—600° в течение 50 час. Небольшое количество полученного алюмосиликата растиралось в агатовой ступке и обрабатывалось 2 N соляной кислотой для вытеснения ионом водорода других катионов, захваченных ионообменником в процессе его приготовления.

После 15—20-минутной обработки кислотой алюмосиликатный ионообменник несколько раз промывался бидистиллированной водой и затем помещался на 15—20 мин. в раствор хлористой соли исследуемого элемента. Отделенный центрофугированием от раствора соли и несколько раз промытый бидистиллированной водой до отсутствия реакции на ион хлора, замещенный алюмосиликат в виде тонкой суспензии наносился небольшой каплей в углубление на середине танталовой ленточки нагревателя ионного источника масс-спектрометра. Танталовая ленточка нагревателя кроме промывания в кислоте, воде и спирте никакой другой предварительной обработке не подвергалась. Во всех опытах по возможности соблюдались одинаковыми: количество наносимого эмиттора и площадь его нанесения; форма и размер ленточек, вырубаемых специальным штампом. Танталовые ленточки предварительно были проградуированы (график сила тока—температура) на вакуумном откачном посте при помощи микропирометра Цейсса. При нагревании электрическим током танталовой ленточки с нанесенным алюмосиликатным эмиттором до определенной температуры, различной для каждого анализируемого иона, выходной прибор масс-спектрометра регистрировал ионный ток соответствующего изотопа. Работа выполнялась на отечественных масс-спектрометрах типа МС-3 и МС-4.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотопный анализ щелочных элементов проводился многими исследователями и для тяжелых элементов — калия и рубидия — достаточно точно определен их природный состав. Что касается изотопного состава лития, то хотя выяснению его посвящено наибольшее число работ, однако надежных данных по литию не имеется до настоящего времени. Несомненно, что это связано с большой величиной изотопных эффектов, сопровождающих анализ этого элемента. Исследование «инструментальных» ошибок показало, что при различных условиях фокусирования ионного луча (при изменении потенциалов на фокусирующей и вытягивающей линзах) разброс в экспериментальных значениях может достигать: при определении Li^7/Li^6— 20%; K^{39}/K^{41}—8%, а при определении Rb^{85}/Rb^{87}—1—2%. Нами измерения производились при таком выборе вытягивающего и фокусирующего потенциалов, который отвечает максимуму ионного тока в пике; в этом случае наблюдается наименьший разброс в отношениях распространенностей изотопов. Сначала были отработаны методики анализа рубидия и калия, а затем, пользуясь данными по изотопному составу этих элементов как стандартами для калибровки прибора, выполнены измерения изотопного состава лития.

Рубидий. Впервые изотопный анализ рубидия провел Астон [6]. Брюэр и Кнок [7], используя в качестве эмиттора ионов алюмосиликатный плав, получили значение Rb^{85}/Rb^{87} равным 2,59±0,04. В другой работе Брюэром [8] эта величина дается в более узких пределах (2,59—2,61).

Бонди, Иоганнсен и Поппер [9], используя в качестве эмиттора стекловидный плав, нашли величину Rb^{85}/Rb^{87} равной 2,68. Такое же значение получил Нир [10], применяя ионизацию паров рубидия электронами.

Из последних работ следует отметить исследование Пауля [11], который, ионизуя электронами пары металла, получил для отношения изотопов рубидия величину 2,64 и исследование Нира [4], выполненное на масс-спектрометре, прокалиброванном по искусственным изотопным смесям аргона. Для отношения изотопов рубидия Нир получил величину 2,59, несколько отличающуюся от ранее полученных данных, что вызывает недоумение, если принять во внимание незначительную величину изотопных эффектов при анализе рубидия. Проверка расчетов Нира показывает, что в них вкралась ошибка, и если, исходя из его экспериментальных данных, пересчитать величину относительного содержания изотопов рубидия, то для Rb^{85}/Rb^{87} получим значение 2,64.

В наших опытах эмиссия ионов рубидия наблюдалась при нагревании замещенного рубидием алюмосиликата до температуры 450—500°; ионный ток при этом достигал величины $5\cdot10^{-11}$A и имел удовлетворительную

стабильность. Типичный масс-спектр рубидия представлен на рис. 1, а данные ряда анализов приведены в таблице.

Данные таблицы показывают, что при анализе рубидия имеется удовлетворительная воспроизводимость в определении отношения $Rb^{85}/Rb^{87} = 2,65 \pm 0,01$. Отсутствие систематического хода в изменении изотопного состава в течение многочасовых измерений свидетельствует о чрезвычайно малой величине изотопного эффекта испарения, чего и следовало ожидать при больших массах ионов. Результаты опытов, проведенных в различных условиях, незначительно отличаются друг от друга и хорошо согласуются с литературными данными. Есть основания считать, что в данном случае получена величина, близкая к истинному отношению изотопов рубидия.

Относительное содержание изотопов щелочных элементов

Rb^{85}/Rb^{87}	K^{39}/K^{41}	Li^{7}/Li^{6}
2,65±0,01	13,5±0,1	12,3±0,1
2,66±0,02	13,4±0,1	12,3±0,1
2,64±0,01	13,5±0,1	12,2±0,1

Калий. В масс-спектрометрических исследованиях изотопного состава калия получение ионного пучка осуществлялось несколькими методами: а) ионизацией медленными электронами паров калия или его солей, б) за счет термоионной эмиссии некоторых образцов, содержащих калий, и в) поверхностной ионизацией калия или его солей на раскаленных металлических поверхностях. Используя ионизацию паров металла электронами, Нир [12] в 1935 г. оценил содержание K^{40} в отношении к K^{39} как 1 : 3600, а для K^{39}/K^{41} получил величину 13,96. Это же значение нашел Пауль [11], используя ионизацию электронами паров хлористого калия. Ионизуя пары $KAlCl_4$ (тяжелое соединение было взято для уменьшения влияния изотопного эффекта при испарении), Уайт и Камерон [13] для величины отношения K^{39}/K^{41} получили значение 13,66±0,10; близкое к этому значению 13,48±0,07 получил Нир [4] на калиброванном приборе.

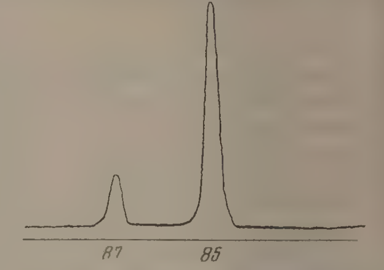


Рис. 1. Масс-спектр рубидия (температура нагрева эмиттора 450°)

При проведении анализов по методу термоионной эмиссии или поверхностной ионизации другая конструкция ионного источника (отсутствие фокусирующего магнита и электронного луча), а также иной механизм образования ионов, вносят некоторое изменение в величину отношения изотопов, приводя к завышенным значениям K^{39}/K^{41} по сравнению с данными, полученными первым методом. Так, Брюэр [14], используя в качестве источника ионов нагретый платиновый диск, предварительно насыщенный калием из его соединений (базальт, K_3PO_4), нашел величину K^{39}/K^{41} равной 14,25±0,03. При исследовании ряда образцов различного происхождения этот автор [15, 16] получил для отношения K^{39}/K^{41} также величину 14,2. При анализе ионов калия, эмиттированных из стекла состава: 81% SiO_2; 12% Al_2O_3; 2,5% MnO_2 и 4,5% K_2O, Бонди и Ванишек [9, 17] нашли значение K^{39}/K^{41} равным 14,1±0,1. Применяя метод поверхностной ионизации соли, Кук [18] получил величину 14,12. Применяя анод Коха, Клемм и Хинтенбергер [19] оценили значение K^{39}/K^{41} как 14,0; величина 14,4 получена в работе Рика и Щуколюкова [20], использовавших в качестве эмитторов ионов нагретую слюду и хлористый калий на накаленной вольфрамовой нити.

В наших исследованиях при нагревании до 450—500° алюмосиликата оптимального состава, насыщенного ионами калия из раствора его соли, появлялся ионный ток K^{39+}, который имел достаточную стабильность и уже при 650° достигал значения 10^{-10} А. Типичная запись масс-спектра калия приведена на рис. 2, а результаты нескольких анализов сведены в таблице. При длительных измерениях, проведенных в течение 8 час., не наблюдалось систематического хода в изменении содержания изотопов калия. Однако в начале измерений (данные первого часа), если использовать отожженные в вакууме ленточки, наблюдается изменение изотопного состава, связанное с перераспределением K^{39+} между эмиттором и

материалом нагревателя *, после чего ионный пучок уже не претерпевает изменения изотопного состава. При расчете среднего арифметического отношения изотопов производилось суммирование данных за весь опыт.

Литий. Первые работы Демпстера [21], Моранда [22, 23], Хандлея [24] и Гарнвелла [25], выполненные с использованием очень несовершенной аппаратуры, представляют лишь исторический интерес. Большее значение имеет исследование Бейн-

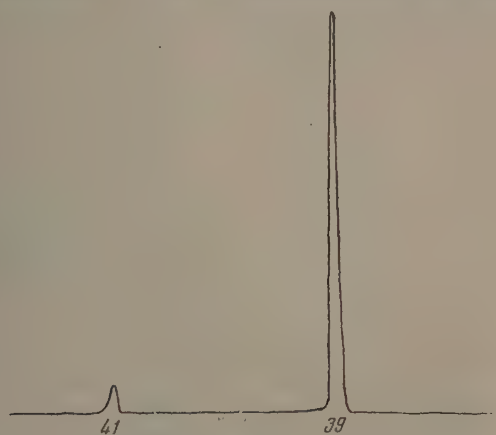


Рис. 2. Масс-спектр калия (температура нагрева эмиттора 450°)

бриджа [26], обнаружившего изотопный эффект при испарении ионов лития и оценившего значение Li^7/Li^6 равным 11,28.

Брюэр [7], применяя в качестве эмиттора алюмосиликатный плав, получил для отношения Li^7/Li^6 значения от 12,28 до 12,12. Дальнейшие исследования Брюэра [27, 28] на более совершенных приборах с применением алюмосиликатного плава, нанесенного на платиновый диск, прикрепленный к вольфрамовой подогревной ленточке, привели к установлению величины отношения равной $11{,}60 \pm 0{,}06$, а после введения коэффициента $\sqrt{7/6}$, для учета изотопного эффекта испарения, значения 12,52.

Блюэт и Джонс [29—31] показали, что оптимальным составом для алюмосиликатных плавов, используемых в качестве эмитторов ионов лития, является состав $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. При помощи такого эмиттора [32] был проведен анализ изотопного состава лития и для Li^7/Li^6 получено значение 12,4.

Изотопный анализ лития с использованием стекол в качестве эмитторов ионов выполнил Бонди [17], который для величины отношения изотопов получил значения от 8 до 12.

В 1938 г. Гофф Лу [33] предложил низкотемпературный источник ионов, представляющий собой мелкорастертый амблигонит LiAl(F, OH)POH, помещенный в платиновую чашечку на танталовом подогревателе. При вычислении отношения изотопов, автор суммировал ионные токи каждого из изотопов за время всего анализа и брал отношение этих сумм, что уменьшает ошибку, вносимую изотопным эффектом испарения. Гофф Лу получил значение $Li^7/Li^6 = 12{,}29$, которое, как достаточно надежное, приводится в таблицах Сиборга [34].

Ионизуя электронами пары соли $LiAlCl_4$, Уайт и Камерон [13] нашли $Li^7/Li^6 = 12{,}7 \pm 0{,}07$. Хинтенбергер [35] исследовал изотопный состав лития при помощи анода Коха и путем ионизации электронами паров хлорида лития; им получены, соответственно, значения $11{,}6 \pm 0{,}2$ и $12{,}4 \pm 0{,}2$. Более вероятным и надежным автор считает второе значение. В другой работе Хинтенбергер [19] за природное отношение изотопов лития принимает величину $12{,}3 \pm 0{,}4$. В таблицах изотопов Сиборга [36] и Джелепова [37] для Li^7/Li^6 даются значения 12,5 и 12,7.

Гиббс [38] по молекулярным пикам иодистого лития получил $Li^7/Li^6 = 12{,}48$.

Следует отметить, что оптические методы дают для Li^7/Li^6 заметно отличающиеся значения. Так, по данным Накамура [39]—7, Шюлера [40] — 10,5, Вейкана и Коверинджа [41]—7,2 и Орнштейна с сотр. [42] — $8{,}1 \pm 0{,}4$. В работе Броди и сотр. [43] с учетом поправок на самопоглощение у компонент λ 6708 Å получено значение $Li^7/Li^6 = 13{,}5 \pm 0{,}2$.

* Поэтому, как показывает опыт, целесообразно использовать неотожженные танталовые ленточки, а еще лучше — использовавшиеся ранее при изотопном анализе калия.

В наших исследованиях в качестве эмиттора ионов лития использовался алюмосиликатный ионообменник, насыщенный литием из раствора LiCl по описанной выше методике. При нагревании в ионном источнике замещенного алюмосиликата до 700—750° была получена достаточно стабильная и интенсивная эмиссия ионов лития. Запись масс-спектра лития приведена на рис. 3. Значения Li^7/Li^6 из трех опытов приведены в таблице, откуда видно, что среднее отношение изотопов 12,3 ± 0,1 определено с погрешностью, удовлетворительной при измерениях изотопного состава. Измерения были выполнены на масс-спектрометре, прокалиброванном по изотопному составу калия. При юстировке одного из приборов были подобраны такие значения фокусирующего и вытягивающего потенциалов, при которых измеренное на приборе значение K^{39}/K^{41} соответствовало данным Нира [4].

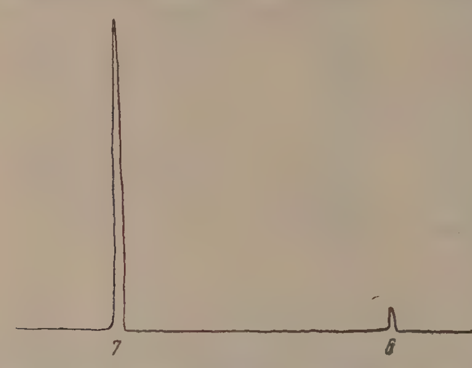


Рис. 3. Масс-спектр лития (температура нагрева эмиттора 750°)

В других опытах измерения изотопного состава лития проводились на некалиброванном приборе (на котором $K^{39}/K^{41} = 14,1$), а полученные результаты затем пересчитывались с учетом данных Нира ($K^{39}/K^{41} = 13,5$). В этом случае также были получены сходящиеся результаты: так из второй серии измерений величина Li^7/Li^6 получена равной 12,3 ± 0,1, а из третьей серии — 12,3 ± 0,1.

Итак, полученное нами отношение изотопов Li^7/Li^6 близко к 12,3 ± ± 0,1, что согласуется с наиболее тщательно выполненными измерениями Гофф Лу (12,29), Хинтенбергера (12,3 ± 0,4) и Гиббса (12,48).

Таким образом описанные выше методики изотопного анализа лития, калия и рубидия при помощи синтетического алюмосиликатного эмиттора ионов при проверке их на образцах с природным содержанием изотопов показывают хорошую сходимость с наиболее надежными литературными данными. Несомненным достоинством и преимуществом новых методик являются высокая интенсивность и стабильность ионного тока, незначительный разброс по скоростям ионов и хорошая воспроизводимость измерений. При этом алюмосиликатный эмиттор просто и быстро приготовляем, так как алюмосиликатный ионообменник можно легко приготовить в количествах, обеспечивающих 3—6-месячную работу лаборатории, и сохранять в бюксах в эксикаторе, а активирование его кислотой и насыщение, вместе со всеми промывками водой, отнимает 40—50 мин. Для проведения анализа требуются малые количества вещества порядка 0,5 *мл* раствора, содержащего 10^{-9}—10^{-8} *г-иона*, и около 0,01—0,02 *г* ионообменника. Описанный эмиттор ионов позволяет также производить изотопный анализ смесей щелочных элементов. Нами были поставлены специальные опыты с алюмосиликатным ионообменником, насыщенным из смеси растворов солей лития, калия и рубидия. С повышением температуры нагрева этого эмиттора (от 450 до 850°) однозарядные ионы щелочных элементов появляются в спектре масс в определенном порядке (Rb, K, Li) и при вполне определенных температурах. Интересно отметить связь между начальной температурой термоионной эмиссии и потенциалом ионизации элемента; они изменяются симбатно и по линейному закону, в зависимости от порядкового номера щелочного элемента. Измерения изотопного состава щелочных элементов, выполненные последовательно при температурах, характерных для эмиссии ионов каждого элемента, имеют хорошую воспроиз-

водимость и сходимость с табличными данными. При нагреве эмиттора, насыщенного ионами щелочных элементов, до 700—850° в спектре масс появляются ионы всех щелочных элементов; при достаточной интенсивности пиков, в этом случае также возможно проведение изотопного анализа нескольких щелочных элементов. Однако первый вариант изотопного анализа смеси щелочных элементов дает более надежные результаты В заключение отметим, что в ряде случаев целесообразно при насыщении алюмосиликатного ионообменника анализируемым катионом вводить также небольшое количество калия с природным содержанием изотопов, который будет служить внутренним эталоном изотопных отношений для калибровки прибора и соответствующего пересчета результатов измерений.

При подготовке настоящей статьи к печати, в литературе появились новые работы, посвященные изотопному составу лития. Так, используя поверхностную ионизацию на накаленной вольфрамовой нити молекулярного пучка хлористого лития, Г. М. Кукавадзе, Л. П. Гольдин, М. П. Аникина и Б. В. Эршлер [44] для природного отношения изотопов Li^7/Li^6 получили величину 12,36±0,04, находящуюся в хорошем согласии с нашими данными. В работе К. Орджоникидзе и В. Шютце [45] природное отношение содержания изотопов лития найдено равным 12,48±0,02. Раздел работы, посвященный относительному содержанию изотопов в некоторых минералах, содержит мало данных, особенно если сравнить его с также недавно опубликованным сообщением Камерона [46], нашедшего на большом числе различных объектов, что отношение изотопов Li^7/Li^6 в различных минералах колеблется от 12,47 до 12,72, а в случае ссоединений лития от 12,47 до 12,93.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые методики изотопного анализа лития, калия и рубидия при помощи синтетического алюмосиликатного эмиттора ионов, проверка которых на образцах с природным содержанием изотопов показала хорошую сходимость с табличными данными. При измерениях на серийных приборах относительная ошибка в определении изотопного состава не превышает ±1% (точность прибора).

2. Отмечена возможность изотопного анализа смеси щелочных элементов при помощи синтетического алюмосиликатного эмиттора ионов.

3. Сделана попытка уточнения истинного изотопного состава лития при калибровке прибора по изотопному составу калия. Отмечена целесообразность использования природного изотопного отношения K^{39}/K^{41} в качестве внутреннего эталона изотопных отношений для калибровки прибора при изотопном анализе других элементов при помощи алюмосиликатного эмиттора ионов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
6.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков, П. А. Акишин, Н. Н. Васильев, Вестн. МГУ, № 8, 3, 1955.
2. Г. М. Панченков, П. А. Акишин, Н. Н. Васильев, ДАН, **104**, 571, 1955.
3. Г. Р. Рик, Масс-спектроскопия, 1953.
4. A. O. Nier, Phys. Rev., **77**, 789, 1950.
5. A. O. Nier, Phys. Rev., **79**, 450, 1950.
6. Ф. В. Астон, Масс-спектры и изотопы, ИИЛ, 1948.
7. A. K. Brewer, L. M. Knock, Phys. Rev., **46**, 894, 1934.
8. A. K. Brewer, Journ. Amer. Chem. Soc., **60**, 691, 1938.
9. H. Bondy, K. Johannsen, V. Popper, Zs. f. Phys., **95**, 46, 1935.
10. A. O. Nier, Phys. Rev., **50**, 1041, 1936.
11. W. Paul, Zs. f. Phys., **124**, 244, 1948.
12. A. O. Nier, Phys. Rev., 48, 283, 1935.
13. J. R. White, A. E. Cameron, Phys. Rev., **74**, 991, 1948.
14. A. K. Brewer, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 365, 1936.
15. A. K. Brewer, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 370, 1936.

16. P. Bradt, O. L. Parham, A. K. Brewer, Journ. Res. Natl. Bur. Stand, 38, 162, 1947.
17. H. Bondy, O. Vanishek, Zs. f. Phys., 101, 182, 1936.
18. K. L. Cook, Phys. Rev., 64, 278, 1943.
19. A. Klemm, H. Hintenberger, P. Hoerns, Zs. Naturforsch., 2a, 245, 1947.
20. Г. Р. Рик, Ю. А. Шуколюков. ДАН, 94, 667, 1954.
21. A. J. Dempster, Phys. Rev., 18, 415, 1921.
22. G. Morand, C. R., 182, 460, 1926.
23. G. Morand, Ann. de phys., 7, 164, 1927.
24. K. Hundley, Phys. Rev., 30, 864, 1927.
25. L. Harnwell, Phys. Rev., 45, 117, 1934.
26. A. Bainbridge, Journ. Frankl. Inst., 212, 317, 1931.
27. A. K. Brewer, Journ. Chem. Phys., 4, 356, 1936.
28. A. K. Brewer, Phys. Rev., 49, 867, 1936.
29 J. Jones, S. Hendricks, Phys. Rev., 44, 322, 1933.
30. J. Jones, P. Blewett, Phys. Rev., 49, 881, 1936.
31. P. Blewett, J. Jones, Phys. Rev., 50, 464, 1936.
32. G. Wagner, A. Pelz, M. Higatsberger, Monats. Chem., 85, 464, 1954.
33. Hoff Lu., Phys. Rev., 53, 845, 1938.
34. J. Hollander, J. Perlman, G. Seaborg, Rev. of Mod. Phys., 25, 469, 1953.
35. H. Hintenberger, Naturwiss., 34, 52, 1947.
36. Г. Сиборг, Таблица изотопов, ИИЛ, 1954.
37. Б. Джелепов, С. Петрович, Усп. физ. наук, 40, 497, 1950.
48. R. F. Gibbs, Natl. Bur. St., Circular, 499, Supplement, 1, 1951.
49. O. Nakamura, Nature, 128, 759, 1931.
40. H. Schüler, Zs. f. Phys., 66, 431, 1930; Naturwiss., 19, 772, 1931.
41. W. Wejkant, O Koeverindge, Proc. Roy. Soc., 132, 38, 1932.
42. L. Ornstein, J. Vreeswijk, G. Wolfsohn, Physica, 1, 53, 1933.
43. J. Brody, M. Fred, F. Tomkins, Spectrochem. Acta, 6, 383, 1954.
44. Г. М. Кукавадзе, Л. П. Гольдин, М. П. Аникина, Б. В. Эршлер, Измерение поглощения и сечения радиоактивного захвата U^{2-3} для котельного спектра нейтронов. Доклад, представленый СССР на Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии, Изд-во АН СССР, 1955.
45. К. Орджоникидзе, В. Шютце, ЖЭТФ, 29, 479, 1955.
46. A. E. Cameron, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 2731, 1955.

ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ Ca, Sr и Ba ПРИ ПОМОЩИ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО ЭМИТТОРА ИОНОВ

П. А. Акишин, Г. М. Панченков, Н. Н. Васильев и О. Т. Никитин

В настоящей работе, используя предложенный ранее [1, 2] алюмосиликатный эмиттор ионов, нами отработаны методики измерения и выполнены исследования изотопного состава элементов II группы — кальция, стронция и бария. Измерения проводились на масс-спектрометре МС-4, предварительно прокалиброванном по калию с природным содержанием изотопов. В качестве ионного источника применялся типовой ленточный источник, на нагреватель которого наносился алюмосиликатный эмиттор ионов. Методика приготовления синтетического алюмосиликатного эмиттора ионов описана в предыдущих работах [1—3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Барий. Изотопному анализу бария посвящено небольшое число работ, причем первые исследования его изотопного состава в настоящее время не представляют особой ценности. Заслуживают внимания работы Блюэта, Сэмпсона и Блэкни [4, 5], в которых для получения ионного пучка использовалась ионная эмиссия нагретого окисла металла. В результате этих исследований был открыт Ba^{134} и подтверждено существование изотопов Ba^{130} и Ba^{132}, обнаруженных незадолго до этого Демпстером [6]. Пользуясь накаленными алюмосиликатными плавами, эмиссию ионов бария наблюдали Блюэт и Джонс [7, 8]. Наиболее тщательными и надежными являются исследования Нира [9], который для получения ионного пучка изотопов бария использовал ионизацию электронами паров металла. Полученные в этой работе результаты принимаются в качестве табличных.

В первых наших опытах обработанный соляной кислотой алюмосиликатный ионообменник насыщался из водного раствора хлористого бария. Однако эмиссия ионов Ba^+, наблюдаемая при нагревании приготовленного таким образом замещенного алюмосиликата, была незначительной и не могла быть использована для проведения изотопного анализа (рис. 1, кривая *1*). Сильное спадание ионной эмиссии во время измерений могло быть следствием недостаточного насыщения эмиттора ионами бария, причиной чему могло быть малое значение pH среды. Насыщение алюмосиликатного ионообменника ионами бария из раствора гидрата окиси бария привело к увеличению эмиссии ионов Ba^+ (рис. 1, кривая *2*). Однако для проведения надежных измерений изотопного состава требовалось более значительное увеличение ионного тока эмиссии. Наши исследования показали, что использование смеси алюмосиликатного эмиттора бария с вольфрамовым порошком (аналогично аноду Коха [10]) не дает при нагревании большей интенсивности ионной эмиссии Ba^+. Можно было ожидать [1] возрастания термоионной эмиссии алюмосиликатного эмиттора при увеличении числа дефектов структуры за счет различных примесей. С этой целью были опробованы алюмосиликаты, в состав которых при их приготовлении были введены различные окислы. Насыщение алюмосиликатов после обработки соляной кислотой и исследование эмиссионных свойств полученных эмитторов производилось обычным способом. Результаты опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1

	Состав эмиттора				
	Cr_2O_3 20%, SiO_2 60%, Al_2O_3 20%	NiO 20%, SiO_2 60%, Al_2O_3 20%	MgO 20%, SiO_2 60%, Al_2O_3 20%	V_2O_5 20%, SiO_2 60%, Al_2O_3 20%	Fe_2O_3 20%, SiO_2 60%, Al_2O_3 20%
Температура появления ионов					
K^+	740°	900°	500°	400°	400°
Na^+	—	—		500°	550°
Rb^+	—	—	900°	—	—
Cs^+	—	—		—	650°
Ba^+	—	—	1300°	1300°	—
Величина ионного тока $(Ba^+)^{138}$ при 1450° в амперах	—	—	$6\cdot10^{-11}$	$4\cdot10^{-10}$	—

Из приведенных данных следует, что для алюмосиликатов, содержащих окислы некоторых металлов, наблюдается увеличение эмиссии ионов бария, имеющей, однако, недостаточную стабильность. Дальнейшие поиски и исследования привели нас к обнаружению промотирующего действия малых добавок $ZrOCl_2$ на эмиссию ионов бария из синтетических алюмосиликатов. При этом интенсивность ионного тока бария достигала $5\cdot10^{-10}$—$1\cdot10^{-9}$A, т. е. возрастала примерно в 20—30 раз, а ионная эмиссия сохраняла хорошую стабильность в течение 5 час. (рис. 1, *3*).

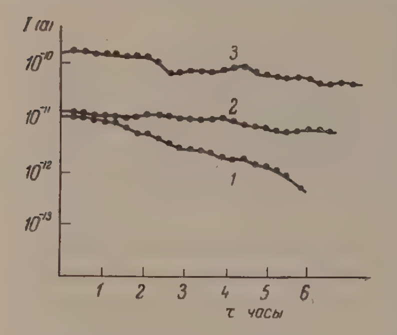


Рис. 1. Кривые эмиссии $(Ba^+)^{138}$ с алюмосиликатных ионообменников состава $A_2O_3\cdot4SiO_2\cdot xH_2O$, насыщенных: *1* — из раствора $BaCl_2$; *2* — из раствора $Ba(OH)_2$; *3* — из раствора $Ba(OH)_2$ с предварительным активированием ионообменника

В этом случае эмиттор приготовлялся следующим образом: алюмосиликатный ионообменник (оптимального состава и обработки) помещался в раствор соляной кислоты, а затем активировался раствором $ZrOCl_2$ в течение некоторого времени. Заметим, что время активации его не должно превышать 15 мин., так как опыт показал, что длительная обработка эмиттора раствором $ZrOCl_2$ может привести к его отравлению. После активации алюмосиликатный ионообменник насыщался ионами бария из раствора гидрата окиси бария. При нагревании такого эмиттора до температуры ~1000°C появлялся ионный ток $(Ba^+)^{138}$, а при температуре ~1300°C производилось измерение содержания всех изотопов. Следует отметить, что при достижении температуры 1000—1300°C ионы цезия, содержащиеся в материале подогревателя и в эмиттоте в качестве

Таблица 2

Изотопный состав	Ba^{138}	Ba^{137}	Ba^{136}	Ba^{135}	Ba^{134}	Ba^{132}	Ba^{130}
Наши данные	70,41±0,35	11,87±0,25	8,07±0,1	6,73±0,12	2,60±0,05	0,19±0,02	0,13±0,02
Данные Нира [9]	71,66	11,32	7,81	6,59	2,42	0,097	0,101

примесей, полностью «выгорают» и не загрязняют спектра. При проведении изотопного анализа бария осуществлялась последовательная регистрация всех семи изотопов через равные интервалы времени от бо̀льших масс к меньшим, а затем в обратном порядке. Типичный масс-спектр бария представлен на рис. 2, а усредненные результаты ряда измерений сведены в табл. 2, в которой для сравнения приводятся данные Нира [9].

Как видно, результаты, полученные нами, несколько отличаются от данных Нира. Нами получено меньшее значение для содержания тяжелого изотопа, а также иное, чем у Нира, отношение содержания изотопов Ba^{130} и Ba^{132}. Постоянство в наших опытах величины Ba^{130}/Ba^{132} во времени говорит о том, что наложением загрязнений в масс-спектре это расхождение объяснить нельзя.

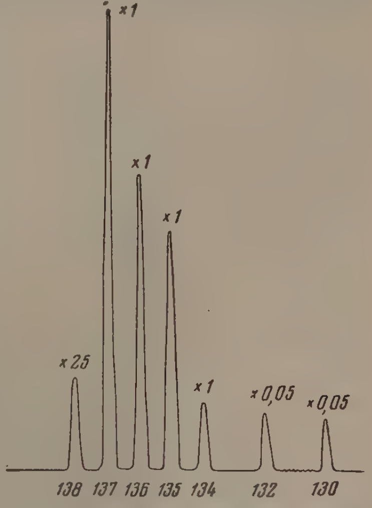


Рис. 2. Масс-спектр бария (температура нагрева эмиттора ~1000°)

Стронций. Исследование изотопного состава стронция в связи с проблемой его радиоактивного происхождения представляет большой интерес [11]. Впервые изотопный анализ стронция был проведен Астоном [12], а затем Сэмпсоном и Блэкни [4, 5], использовавшими в качестве источника ионов накаливаемую на платиновой ленточке окись стронция. Затем Нир [9] при определении изотопного состава стронция воспользовался ионизацией медленными электронами паров металла, нагретого до 700°C. Полученные в этой работе данные по изотопному составу стронция были приняты в качестве табличных. В работе Олдрича [13] для получения ионного тока была использована поверхностная ионизация солей $SrCl_2$, $SrCO_3$ и $SrSO_4$; автором были получены результаты, мало отличающиеся от данных Нира.

При исследовании изотопного состава стронция нами применялся алюмосиликатный ионообменник оптимального состава, активированный раствором $ZrOCl_2$ и насыщенный ионами стронция из раствора гидрата окиси стронция. При температуре около 1300°C был зарегистрирован достаточно стабильный ионный ток $(Sr^+)^{88}$ порядка 10^{-10} A. Типичный масс-спектр стронция представлен на рис. 3, а результаты по изотопному составу этого элемента, представляющие собой среднее из нескольких измерений, сведены в табл. 3.

Таблица 3

Изотопный состав	Sr^{88}	Sr^{87}	Sr^{86}	Sr^{84}
Наши измерения	82,29±0,62	7,14±0,25	9,99±0,02	0,58±0,06
Данные Нира [9]	82,56	7,02	9,86	0,56

Расчет содержания изотопов стронция производился с учетом остаточного пика рубидия, который имел бо̀льшую интенсивность в спектре масс, чем цезий. При вычислении принималось, что $Rb^{85}/Rb^{87} = 2,65$ согласно литературным данным [3, 15].

Данные табл. 3 показывают, что по изотопному составу стронция имеется удовлетворительное совпадение наших данных с данными Нира.

Кальций. Выяснение изотопного состава кальция не представляет особого интереса с точки зрения решения каких-либо геохимических или физических проблем, и этим, повидимому, следует объяснить небольшое число работ по установлению изотопного состава кальция.

Основным исследованием в этой области является работа Нира [14], в которой проводился масс-спектрометрический анализ продуктов ионизации паров металлического кальция, нагретого в специальной печке до температуры 550°С. В этой же работе было установлено наличие разделительного изотопного эффекта, имеющего место в процессе анализа. Данные этой работы приняты в качестве табличных.

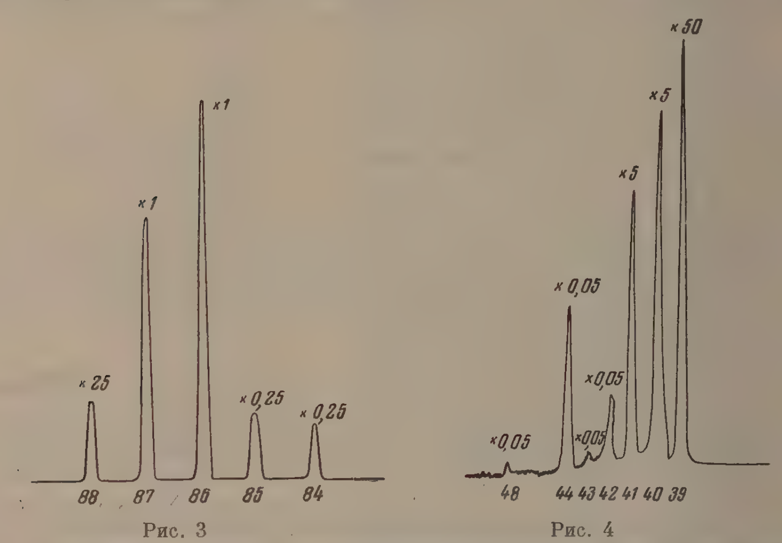


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Масс-спектр стронция (температура нагрева эмиттора ~1300°). Пик массы 85 принадлежит Rb^{85}, пик массы 87 — составной: $Sr^{87} + Rb^{87}$

Рис. 4. Масс-спектр кальция (температура нагрева эмиттора ~1500°)

В наших исследованиях изотопный анализ кальция проводился по методике, аналогичной методике анализа бария и стронция. Без предварительной активации эмиттора раствором $ZrOCl_2$ эмиссия ионов кальция была незначительной, и поэтому в дальнейшем исследование проводилось с использованием активатора. Измерения изотопного состава кальция проводились при температуре нагрева ленточки до 1500°С. Следует отметить, что эмиссия ионов кальция не была такой стабильной, как в случае бария и стронция. Однако все же можно было выполнить достаточно на-

Таблица 4

Изотопный состав	Ca^{48}	Ca^{46}	Ca^{44}	Ca^{43}	Ca^{42}	Ca^{40}
Наши измерения*	0,16±0,02	—	2,01±0,02	0,15±0,01	0,67±0,05	97,01±0,22
Данные Нира [14]	0,19	0,033	2,06	0,15	0,64	96,96

* Измерение изотопа Ca^{46} не производилось, поскольку его интенсивность была на уровне флуктуаций усилителя.

дежное измерение изотопного состава кальция. При нагревании эмиттора наблюдались однозарядные ионы кальция, масс-спектр которых представлен на рис. 4. Результаты анализов сведены в табл. 4, откуда видно, что имеется хорошее совпадение с литературными данными.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что замещенные синтетические алюмосиликатные ионообменники при нагревании в вакууме до 1500°С эмиттируют незначительное количество ионов Ba^+, Sr^+ и Ca^+.

2. Найдено, что значительной и стабильной эмиссии ионов Ba^+, Sr^+ и Ca^+ можно добиться предварительным активированием алюмосиликатных ионообменников раствором хлорокиси циркония.

3. При помощи активированных ионообменников, замещенных катионами исследуемых элементов, проведен изотопный анализ кальция, стронция и бария. Для изотопного состава кальция и стронция получены результаты, совпадающие с литературными данными, для изотопного состава бария — несколько отличающиеся от литературных; повидимому, для выяснения причин расхождения потребуются дополнительные исследования.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 10.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков, П. А. Акишин, Н. Н. Васильев, ДАН, **104**, 571, 1955.
2. Г. М. Панченков, П. А. Акишин, Н. Н. Васильев, Вестн. МГУ, № 8, 3, 1955.
3. Г. М. Панченков, П. А. Акишин, Н. Н. Васильев, О. Т. Никитин, С. Д. Моисеев, Журн. физ. химии, **30**, 1380, 1956.
4. P. Blewett, M. Sampson, Phys. Rev., 49, 778, 1936.
5. M. Sampson, V. Bleckney, Phys. Rev., **50**, 456, 1936.
6. A. J. Dempster, Phys. Rev., **49**, 947, 1936.
7. P. Blewett, Phys. Rev., 50, 464, 1936.
8. J. Jones, P. Blewett, Phys. Rev., 49, 881, 1936.
9. A. O. Nier, Phys. Rev., 54, 275, 1938.
10. J. Koch, Zs. f. Phys., **100**, 669, 1936.
11. G. L. Davis, L. T. Aldrich, Bull. Geolog. Soc. Amer., **64**, 379, 1953.
12. Ф. В. Астон, Масс-спектры и изотопы, ИИЛ, 1948.
13. L. T. Aldrich, Phys. Rev., **89**, 631, 1953.
14. A. O. Nier, Phys. Rev., **53**, 282, 1938.
15. W. Paul, Zs. f. Phys., **124**, 244, 1948.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ЗАПИСЬ МАЛЫХ ИНТЕРВАЛОВ ТЕМПЕРАТУР НА ПОТЕНЦИОМЕТРЕ ЭПП-09

Н. Н. Кожевников

Автоматический электронный потенциометр по сути дела является в эксплуатации одним из наиболее удобных видов самопишущего гальванометра. Нашей промышленностью в настоящее время выпускаются два основных типа электронных потенциометров — для записи на диск (ЭПД-07) и для записи на ленту (ЭПП-09). Возможность изменения в широких пределах скорости записи, применение чернильного записывающего устройства и доступ к визуальному наблюдению показаний прибора в процессе записи позволили этим приборам занять подобающее место в применении к исследованию течения различного вида температурных характеристик химических и физических процессов. С использованием стандартных платино-иридиевых термопар потенциометры позволяют записывать процессы, протекающие в интервале температур от 0 до 1600°С. При температурном диапазоне в 1600°С и ширине шкалы в 280 *мм* (ширина диаграммной ленты) средняя точность отсчета абсолютного значения температуры составляет 6°С, если принять допустимое отклонение механической части записывающего устройства от среднего положения равным $\pm 0{,}5$ *мм*. Такой диапазон температур и точность отсчета могут быть пригодными для исследования металлургических процессов. Когда температурные пределы процесса лежат в области 0—200° используется только незначительная часть ширины диаграммной ленты, и точность показаний прибора уменьшается до 10—15°С. В этом случае для расширения температурной шкалы прибора можно применить более чувствительную термопару, например медно-константановую. Такая термопара, изготовленная путем сварки из меди диаметром 0,1 *мм* и константана диаметром 0,3 *мм*, сопротивлением около 40 Ω, и применялась нами при постановке описываемых ниже измерений. Благодаря ее более высокой чувствительности полное отклонение пера самописца получается уже при температуре около 400°С, что реализует точность измерений в этом интервале около 1,5°С. В тех случаях, когда есть возможность применить термобатарею, состоящую из нескольких спаев, точность измерения соответственно повышается, и пропорционально расширяется температурная шкала на диаграмме.

Однако метод увеличения числа термоспаев не всегда конструктивно удобен, а кроме того, и не всегда может быть применен. Так, например, при термическом анализе небольших количеств веществ (порядка нескольких миллилитров), обладающих к тому же малой теплотой фазового превращения, применение термопары, состоящей из одного спая, становится весьма желательным. При этом для достаточно точного определения температуры превращения появляется необходимость получить на температурной диаграмме точность отсчета, по крайней мере, равную 0,1°С. Необходимая в этом случае чувствительность прибора может быть получена при внесении незначительных изменений в фабричную схему, изображенную на рис. 1. Узлы схемы, которые подвергаются переделке, показаны детально; узлы, остающиеся без изменения, показаны блоками.

Источником записываемого прибором напряжения яляется термопара, подключаемая к клеммам *1—2*. Последовательно с термопарой в цепи входа усилительного устройства (клеммы *3—4*) оказывается также уравновешенная диагональ моста Уитстона, образованная сопротивлениями R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_7 и $R_{\text{реох}}$, имеющего подвижной контакт, жестко связанный с реверсивным двигателем (*РМ*) и пером *П*, оставляющим чернильный след на диаграммной ленте. $R_\text{ф}$ и $C_\text{ф}$ образуют фильтр, препятствующий проникновению в прибор электрических наводок, которые могут оказаться в цепи термопары, вынесенной за пределы экранирующего ящика потенциометра. Мостовая схема питания от батареи $Б_\text{м}$, причем рабочий ток, протекающий в мосте, устанавливается автоматически при помощи сопротивления R_1 по нормальному элементу НЭ. Блоком *В* обозначено вибрационное устройство прибора, преобразующее постоянное напряжение в напряжение частотой 50 *гц*. Блок *УС* — усилитель переменного тока частотой 50 *гц*; СД — синхронный двигатель, вращающий диаграммную ленту. Подробно работа всех элементов схемы дана в описании прибора, а также в литературе [1]. Остановимся на деталях, имеющих значение для дальнейших рассуждений. Для этого удобно будет обратиться к эквивалентной схеме входной цепи потенциометра. Она приведена на рис. 2.

Здесь $E_т$ обозначает э. д. с., развиваемую термопарой, $E_м$ — э. д. с., снимаемую с реохорда $R_{реох}$ мостовой схемы, и R_i — приведенное внутреннее сопротивление обоих генераторов $E_т$ и $E_м$.

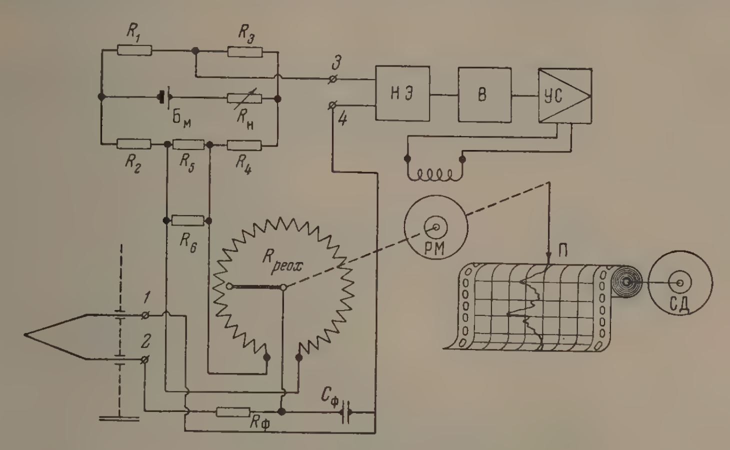


Рис. 1

Если во входной цепи (рис. 2) соблюдается условие

$$E_т + E_м = 0,$$

то, очевидно, входное напряжение на усилителе отсутствует, и перо *П* записывающего устройства неподвижно, вращающий момент реверсивного двигателя *РМ* равен нулю. Допустим, что температурный режим термопары изменился. Тогда входное напряжение усилителя будет равно

$$E_т + \Delta E_т + E_м = \Delta E_т.$$

Наличие входного напряжения $\Delta E_т$ приведет к появлению вращающего момента на оси реверсивного двигателя *РМ*, который будет пропорционален входному напряжению и k — коэффициенту усиления *УС*. Обозначим величину этого момента M_p, тогда $M_p = L(\Delta E,\ \ k)$. При условии, когда M_p больше некоторого начального момента M_0, перо чернилописца начинает перемещаться вместе с контактом реохорда моста $R_{реох}$. Перемещение контакта вызывает изменение $E_м$ на величину $\Delta E_м$, которая через параметры мостовой схемы может быть выражена так

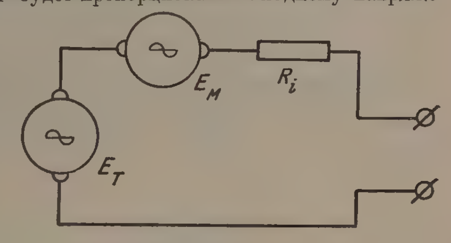


Рис. 2

$$\Delta E_м = I_R R_{реох} \frac{\Delta l}{l},$$

здесь I_R — ток, протекающий по реохорду, l — длина реохорда и Δl — перемещение контакта реохорда. При смещении контакта реохорда входное напряжение на *УС* меняется по закону

$$\Delta E_{вх} = \Delta E_т + I_R R_{реох} \frac{\Delta l}{l},$$

соответственно меняется и момент на оси реверсивного двигателя. Когда $M_р$ станет меньше, чем M_0, движение пера и контакта реохорда прекратится, а входное напряжение на усилителе будет равно

$$\Delta E_0 \leqslant G(M_0;\ k),$$

где G — функция, обратная L.

Величина ΔE_0, очевидно, и будет характеризовать чувствительность потенциометра. Характер зависимости L для промышленных потенциометров ЭПП-09 со шкалой

на 16 mV представлен на рис. 3. Как видно, только при $\Delta E_{\text{вх}} = 10\ \mu V$ начинается перемещение пера и реохорда. Считая приближенно, что удельная термо-э. д. с. одиночного спая равна 35 μV/град; упомянутая величина $\Delta E_{\text{вх}}$ дает возможность реализовать путем расширения шкалы температур на реохорде 1/3 C° (см. ниже), а не 6°, что имеет место в заводском варианте прибора.

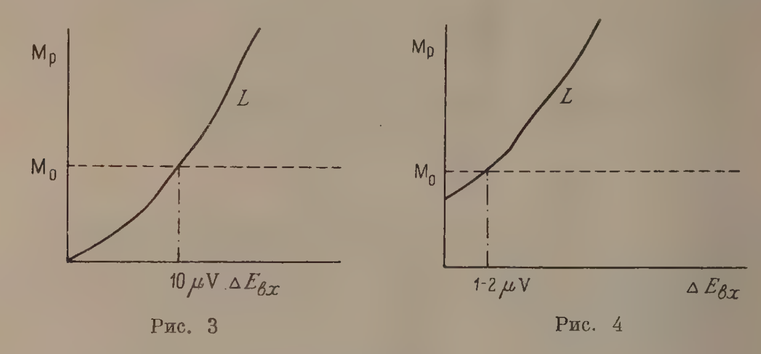


Рис. 3 Рис. 4

При первом же рассмотрении функции

$$M_{\text{р}} = L\,(\Delta U_{\text{вх}},\, k)$$

становится очевидным, что для повышения чувствительности необходимо увеличить величину усиления электронной схемы — k. Это связано с надлежащими изменениями усилительной схемы, что при высоком коэффициенте $k = 10^5$ (усиление ЭПП-09) является самостоятельной задачей. Однако в некоторых пределах оказывается возможным поднять чувствительность прибора, не прибегая к повышению коэффициента усиления усилителя, т. е. оставляя k без изменения. Последнее достигается благодаря искусственному изменению характера функции L, а следовательно, обратной ей функции G. Изменить эти функции можно, приложив к оси реверсивного двигателя постоянный вращающий момент $M_{\text{д}}$ порядка 400 *г см.* В испытанных образцах приборов этот момент был получен за счет спиральной пружины, соединенной с осью реверсивного двигателя. Вид функции L в этом случае дан на рис. 4.

Как видно, для получения условия перемещения каретки пера $M_{\text{р}} > M_0$ в этом случае требуется входное напряжения порядка 1÷2 μV, что позволяет реализовать чувствительность прибора 0,06°C вместо 6°C, т. е. повысить чувствительность в 100 раз. При этой чувствительности нами и осуществлялась запись на потенциометрах ЭПП-09 с гарантийной точностью 0,1°C. Тогда температурная шкала на диаграммной ленте соответствует 20—30° вместо 1600°, на которые рассчитан потенциометр. Расширение шкалы может быть точно рассчитано по условию

$$\Delta E_{\text{макс}} = I_R R_{\text{реох}},$$

где $\Delta E_{\text{макс}}$ — обозначена термо-э. д. с. термопары, соответствующая максимальной температуре на шкале потенциометра. Если эта величина известна, то $I_{\text{к}}$ поддается расчету, а именно:

$$I_R = \frac{\Delta E_{\text{макс}}}{R_{\text{реох}}}.$$

Из приведенных выражений видно, что $\Delta E_{\text{макс}}$ одновременно является и величиной напряжения, которое падает на реохорде. Сравним между собой два потенциометра с различными падениями напряжения на реохордах ΔE_1 и ΔE_2, но одинаковыми сопротивлениями реохорда $R_{\text{р}_1} = R_{\text{р}_2}$.

Пусть на входные клеммы *1—2* (рис. 1) обоих потенциометров подается одно и то же напряжение $\Delta E_{\text{т}}$. При установке схемы одного и другого потенциометра в положение равновесия будут выполнены условия

а) для 1-го потенциометра $\Delta E_{\text{т}} + \Delta E_1 \dfrac{\Delta l_1}{l} = 0;$

б) для 2-го потенциометра $\Delta E_{\text{т}} + \Delta E_2 \dfrac{\Delta l_2}{l} = 0.$

Из полученных соотношений устанавливается зависимость, определяющая отношение отклонений пера на потенциометрах при одинаковой измеряемой температуре, а именно $T_1 = T_2$:

$$\Delta E_{T_1} = \Delta E_{T_2}; \quad \frac{\Delta l_2}{\Delta l_1} = \frac{\Delta E_1}{\Delta E_2}.$$

Таким образом величина отклонения пера самописца обратно пропорциональна падению напряжения на реохорде потенциометра. Измеряя величину ΔE_1, можно определить температурную шкалу потенциометра в *мм/град*, и наоборот, задавшись температурным интервалом, который необходимо записывать на потенциометре, и найдя протяженность единицы шкалы в *мм/град*, можно подсчитать величину падения напряжения на реохорде потенциометра.

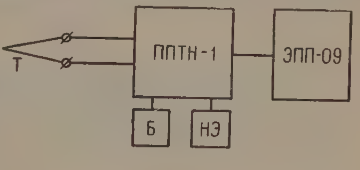


Рис. 5

Так, например, для записи интервала температур в 20°С при ширине диаграммной ленты в 280 *мм* шкала должна иметь масштаб 14 *мм/град*, а падение напряжения на реохорде потенциометра ($\Delta E_{макс}$) составит 0,7 mV. Установку $\Delta E_{макс}$ удобно производить за счет изменения тока $I_р$, протекающего через $R_{реох}$. Нужная величина тока $I_р$ нами получалась путем введения дополнительного сопротивления в цепь между R_5 и R_6 (рис. 1). Величина этого сопротивления оказывается в пределах нескольких тысяч ом.

Для продолжительной работы с потенциометром повышенной чувствительности необходимо произвести еще одно небольшое изменение в фабричной схеме, которое вызывается необходимостью избежать смещения нуля прибора из-за повышения температуры внутри кожуха потенциометра в процессе работы. В заводских потенциометрах применяется сопротивление R_1, выполненное из медной проволоки, что продиктовано соображениями уменьшения в схеме возможностей возникновения термо-э. д. с. При работе с прибором повышенной чувствительности установлено, что термо-э д. с., возникающие в схеме в результате наличия разности температур, после часового «прогрева» прибора уменьшаются до пределов точности отсчета, но медные сопротивления в этом случае сами являются источниками дополнительных э. д. с., так как ввиду большого температурного коэффициента заметно меняют величину своего сопротивления. После замены R_1 на сопротивление, выполненное из константана, температурный коэффициент сопротивления которого близок к нулю (для этой цели подходит также и манганин), сползание нуля прибора заметно ослабляется и лежит в пределах 0,1°С. Для устойчивой работы прибора можно еще рекомендовать произвести экранировку монтажа входной цепи первого каскада усилителя, что значительно уменьшает наводки в усилитель со стороны цепей накалов ламп, питаемых переменным током.

В заключение рассмотрим практическую схему записи температур с точностью до 0,1°С в заданном температурном интервале. Схема дана на рис. 5.

Как видно, термопара подключается к низкоомному потенциометру, а разница напряжений между потенциометром и термопарой записывается электронным потенциометром ЭПП-09. Применение курбельного низкоомного потенциометра ППТН-1 позволяет задавать на вход ЭПП-09 начальное смещение, соответствующее температуре начала шкалы потенциометра, а также сверять все отсчеты по напряжению с нормальным элементом.

ВЫВОДЫ

1. Автоматический электронный потенциометр ЭПП-09 с фабричной шкалой на 1600 С° с весьма небольшими исправлениями в схеме может быть применен для записи и измерения температурных характеристик физико-химических процессов с точностью до 0,1°С.

2. Для установки начала шкалы потенциометра и одновременно для градуировки его потенциометр может работать в сочетании с курбельным низкоомным потенциометром ППТН-1.

3. Пользование описанной в статье схемой дает большие удобства в практике термического анализа (в эксплуатации), чем работа с пирометром Курнакова, который обычно применяется для этой цели.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
1. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Темников, Регистрирующие самопишущие приборы, Машгиз, М., 1954.

2. Монтажно-эксплуатационная инструкция ЭПП-09 $\frac{\text{ИМ-288-Л}}{\text{(МИ-80)}}$, Оборонгиз, 1951.

БЫСТРЫЕ МЕТОДЫ ПРИБЛИЖЕННОГО И ТОЧНОГО РАСЧЕТОВ РАВНОВЕСИЯ

Л. П. Владимиров

КОНСТАНТА ИНТЕГРИРОВАНИЯ УРАВНЕНИЯ ИЗОБАРЫ РЕАКЦИИ

Уравнение изобары реакции:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \qquad (1)$$

длительное время не могло быть использовано в практических целях из-за неопределенности значения константы интегрирования, получающейся при решении этого уравнения, поскольку неопределенный интеграл от (1) приводит к

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{const}. \qquad (2)$$

Лишь комбинирование уравнения изотермы реакции

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K_p \qquad (3)$$

с вытекающим из уравнения Гиббса — Гельмгольца выражением для изобарного потенциала

$$\Delta Z^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (4)$$

позволило раскрыть неопределенность уравнения изобары реакции.

При совместном решении уравнений (3) и (4) с переходом к десятичным логарифмам имеем

$$\lg K_p = -0{,}21858 \left(\frac{\Delta H^0}{T} - \Delta S^0\right). \qquad (5)$$

В то же время переход к десятичным логарифмам (2) дает

$$\lg K_p = -0{,}21858 \frac{\Delta H^0}{T} + \text{const}. \qquad (6)$$

Сопоставление уравнений (5) и (6) раскрывает сущность константы интегрирования уравнения изобары реакции, так как из сопоставления очевидно, что

$$\text{const} = 0{,}21858 \Delta S^{\circ}. \qquad (7)$$

Приняв в силу незначительности изменения величин теплоемкостей с изменением температуры, что

$$\Delta C_p = 0, \qquad (8)$$

получим приближенное уравнение изобары реакции

$$\lg K_p = -0{,}21858 \left(\frac{\Delta H^0_{298}}{T} - \Delta S^0_{298}\right), \qquad (9)$$

которое в силу постоянства значений ΔH°_{298} и ΔS°_{298} для любой реакции можно изобразить следующим образом:

$$\lg K = \frac{M}{T} + N, \qquad (10)$$

где M и N — численные функции от ΔH°_{298} и ΔS°_{298}, а именно:

$$M = -0{,}21858 \Delta H^0_{298}, \qquad (11)$$

$$N = +0{,}21858 \Delta S^0_{298}. \qquad (12)$$

Уравнение (10) положено в основу дальнейших расчетов.

СУММАРНОЕ УРАВНЕНИЕ ИЗОБАРЫ РЕАКЦИИ

Логарифм константы равновесия любой газовой реакции может быть представлен алгебраической суммой логарифмов парциальных давлений всех участников реакции. Так, например, для реакции типа

$$RS_2 + T \rightarrow RS + TS \tag{13}$$

логарифм константы равновесия будет равен

$$\lg K_p = \lg\left(\frac{P_{RS}P_{TS}}{P_{RS_2}P_T}\right) \tag{14}$$

или, что то же:

$$\lg K_p = -\lg P_{RS_2} - \lg P_T + \lg P_{RS} + \lg P_{TS}. \tag{15}$$

Из четырех участников данной реакции три являются сложными веществами, образовавшимися, в свою очередь, из простых веществ. В соответствии с этим реакцию (13) можно расчленить на три, предварительно происшедших реакции образования простейших соединений из простых веществ, алгебраическая сумма которых и дает реакцию (13). Выпишем эти реакции и приведем для каждой из них значение константы равновесия:

$$R + S_2 \rightarrow RS_2, \quad K'_p = \frac{P_{RS_2}}{P_R P_{S_2}}; \tag{16}$$

$$R + {}^1/{}_2S_2 \rightarrow RS, \quad K''_p = \frac{P_{RS}}{P_R P^{1/2}_{S_2}}; \tag{17}$$

$$T + {}^1/{}_2S_2 \rightarrow TS, \quad K'''_p = \frac{P_{TS}}{P_T P^{1/2}_{S_2}}. \tag{18}$$

Алгебраическая сумма логарифмов констант равновесия этих «первичных» реакций, в свою очередь, равна алгебраической сумме логарифмов парциальных давлений всех участников сложной реакции (13):

$$\sum(-\lg K'_p + \lg K''_p + \lg K'''_p) = -\lg P_{RS_2} - \lg P_T + \lg P_{RS} + \lg P_{TS}, \tag{19}$$

откуда следует, что

$$\sum(-\lg K'_p + \lg K''_p + \lg K'''_p) = \lg K_p, \tag{20}$$

т. е. логарифм константы равновесия любой сложной газовой реакции равен алгебраической сумме констант равновесия реакций образования участников сложной реакции из простых веществ.

Но логарифм константы равновесия каждой из этих первичных реакций можно выразить согласно (10) так:

$$\lg K'_p = \frac{M'}{T} + N'; \quad \lg K''_p = \frac{M''}{T} + N'' \quad \text{и т. д.} \tag{21}$$

Следовательно, для нашей реакции (13)

$$\lg K_p = -\left(\frac{M'}{T} + N'\right) + \left(\frac{M''}{T} + N''\right) + \left(\frac{M'''}{T} + N'''\right). \tag{22}$$

Это выражение показывает не только то, что подсчет значений $\lg K$ сложных реакций можно свести к алгебраическому суммированию $\lg K$ первичных реакций, но и то, что вместо суммирования $\lg K$ реакций образования участников процесса из элементов можно произвести алгебраическое суммирование численных значений функций M и N с последующим расчетом равновесия по суммарной формуле:

$$\lg K = \frac{\Delta M}{T} + \Delta N. \tag{23}$$

ВСПОМОГАТЕЛЬНАЯ ТАБЛИЦА К ПРИБЛИЖЕННОМУ МЕТОДУ РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЯ

Так как для каждой «первичной» реакции значения функций M и N постоянны, то возможно предварительное табулирование числовых значений этих функций для простых веществ и простейших соединений с тем, чтобы расчет равновесия любой сложной реакции состоял в использовании табличных значений функций M и N для каж-

дого участника реакции путем их суммирования. Для этой цели создана вспомогательная таблица, содержащая функции M и N для большого числа неорганических и органических соединений, в которой числовые значения функций M и N отнесены к 1 *кг-моль*, образующегося из элементов соединения. Для участников реакции — элементов, находящихся в стандартном состоянии, значения M и N равны нулю. При суммировании значений M и N необходимо соблюдать правило знаков: для исчезающих по реакции веществ M и N берут со знаком, противоположным тому, который приведен в таблице, и наоборот. В общем случае для реакции

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD \tag{24}$$

определение ΔM и ΔN производится по следующим схемам:

$$\Delta M = -aM_A - bM_B + cM_C + dM_D; \tag{25}$$

$$\Delta N = -aN_A - bN_B + cN_C + dN_D. \tag{26}$$

Найденное в результате суммирования значение ΔM делится на величину абсолютной температуры (или множится на $1/T$), и результат складывается с ΔN. Размер статьи не позволяет воспроизвести в ней вспомогательную таблицу*, поэтому ограничимся примером расчета, оперируя выписанными из вспомогательной таблицы значениями M и N.

Пусть, например, требуется определить значение константы равновесия реакции конверсии метана углекислым газом при 1000°K

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2.$$

Выпишем из вспомогательной таблицы значения M и N для всех участников реакции и просуммируем их.

Участники реакции	M	N
$-CH_4$	— 3910,178	+ 4,2142
$-CO_2$	—20557,886	— 0,15235
$+2CO$	+11548,018	+ 9,37228
Δ	—12920,046	+13,43413

Далее, умножаем ΔM на $1/T$ и складываем с ΔN:

$$\lg K_{p\,1000^\circ} = -12920{,}046 \cdot 0{,}001 + 13{,}43413,$$

$$\lg K_{p\,1000^\circ} = +0{,}5141.$$

Этот же расчет, произведенный энтропийным методом, потребовал бы отыскания в справочных таблицах значений тепловых эффектов образования участников реакции, расчета энтальпии системы, отыскания абсолютных значений энтропий для всех участников реакции, расчета изменения энтропии системы, составления уравнения зависимости $\lg K_p$ от температуры и, наконец, определения значения $\lg K_p$ по уравнению (5).

БЫСТРЫЙ МЕТОД ТОЧНОГО РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЯ

Расчет значений $\lg K_p$ по описываемому методу производится по вытекающей из точной формулы:

$$\Delta Z^\circ = +\Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - T\int_{298}^{T}\frac{dT}{T^2}\int_{298}^{T}\Delta C_p dT, \tag{27}$$

и упрощенной формуле:

$$\lg K_p = \frac{\Delta f(\Delta H)}{T} + \Delta f(\Delta S) + \Delta C_0 M_0 + \Delta C_1 M_1 + \Delta C_2 M_2 + \Delta C_{-2} M_{-2}, \tag{28}$$

* Подробное изложение приближенного и точного методов расчета равновесия со всеми таблицами публикуется в Научных записках Львовского политехнического института.

Каждый член последней формулы представляет собой алгебраическую сумму численных значений функций ΔH, ΔS и ΔCр. Логарифм константы равновесия изучаемой реакции представляет, в свою очередь, алгебраическую сумму всех членов уравнения (28). Это позволяет производить расчет в удобной табличной форме.

Отличительной чертой описываемого метода является предварительное табулирование не только температурных функций (как это имеет место в расчете по методу Темкина — Шварцмана), но и функций энтальпии (ΔH), изменения энтропии (ΔS) и изменения коэффициентов для теплоемкостей всех участников реакции (ΔCр). Все эти функции и вычислены для большого числа простых веществ и соединений, образуя вспомогательную таблицу к быстрому точному расчету равновесия, которая также в связи с краткостью статьи здесь не приводится. Правила пользования таблицей те же, что и в предыдущем случае.

Для определения логарифма константы равновесия любой реакции необходимо выписать символы всех участников реакции в отдельную таблицу, расположив их один под другим по вертикали. Значения молярных коэффициентов выписываются вместе с символами. Далее, из вспомогательной таблицы выписываются все функции, относящиеся к каждому из реагентов, в той же последовательности, в какой они помещены в таблице. Затем нужно произвести алгебраическое сложение найденных функций в каждом столбце по вертикали. Результат, условно обозначенный через Δf, представляет собою: для первого столбца — изменение функции от ΔH рассматриваемой системы, т. е. $\Delta f(\Delta H)$; для второго столбца — изменение функции от ΔS рассматриваемой системы, т. е. $\Delta f(\Delta S)$, и т. д. Затем, из второй вспомогательной таблицы нужно выписать под последней строкой все значения температурных функций, относящиеся к заданной температуре. Они заполняются в той же последовательности, исключая только второй вертикальный столбец, в который значения температурных функций не проставляются. Далее, необходимо перемножить значения функций в двух последних строках, т. е. найти произведение $\Delta f \cdot f(T)$ и полученные во всех вертикальных столбцах результаты сложить.

Пусть, например, требуется найти значение $\lg K_p$ реакции горения метана в кислороде при температуре 1200°K:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O.$$

Весь расчет производится в форме следующей таблицы:

Реагенты	$f(\Delta H)\cdot 10^{-3}$	$f(\Delta S)$	$f(\Delta C_p)$				$\lg K_p$
			C_0	$C_1\cdot 10^3$	$C_2\cdot 10^6$	$C_{-2}\cdot 10^{-5}$	
CH_4	− 3,91013	+4,2328	−0,74798	−3,90056	+0,91039		
$2O_2$	0	0	−3,77837	−0,08831	—	+0,45027	
CO_2	+20,55787	+0,14186	+2,26012	+0,59891	—	−0,42732	
$2H_2O$	+25,26697	−4,64614	+3,15586	+1,03782	—	−0,11672	
Δf	+41,91468	−0,27148	+0,88962	−2,35214	+0,91039	−0,09377	
$\Delta (T)$	0,8333	—	0,641	0,3389	0,2029	0,3176	
$\Delta f \cdot f(T)$	+34,92750	−0,27148	+0,57025	−0,79714	+0,18472	−0,02978	+34,5841

Итак, искомое значение логарифма константы равновесия реакции:

$$\lg K = +34{,}5841.$$

Описанные выше методы намного облегчают задачу получения приближенных и практически точных значений логарифмов констант равновесия.

Поступила
15.II.1956

ДИСКУССИЯ

ОТВЕТ С. В. МАРКЕВИЧУ

М. М. Павлюченко

Редакция Журнала физической химии ознакомила меня с письмом С. В. Маркевича, в котором он выступает с критикой моей работы, напечатанной в этом журнале [1].

Ознакомившись с моим ответом, С. В. Маркевич в основном отказался от своих прежних возражений, но на этом, однако, не успокоился и решил прислать в редакцию новый вариант замечаний и возражений по поводу той же статьи [2].

В своем первом ответе я уже показал несостоятельность возражений и замечаний, изложенных в письме С. В. Маркевича. Еще в большей мере необоснованными и глубоко ошибочными являются возражения, изложенные во втором письме. С. В. Маркевич обвиняет меня в том, что отправные положения и метод теоретического исследования позаимствованы мною из работ Брэдли, Кольвина и Юма [3].

В работе Б. В. Ерофеева [4] сказано: «Метод рассмотрения хода реакций, примененный в настоящей статье, в общем сходен с методом, применявшимся Брэдли, Кольвиным и Юмом, а также Бентоном и Кэнингом».

Я думаю, что если Б. В. Ерофеев мог применить этот метод для написания своей докторской диссертации, то тем более его можно применить для написания журнальной статьи, требования к которой предъявляются меньшие, чем к докторской диссертации. Б. В. Ерофеев, рассматривая различные случаи возникновения активных центров и распространения реакций, получил в ряде случаев уравнения, которые были получены раньше его предшественниками для других отправных положений.

Утверждение С. В. Маркевича, что рассматриваемый в нашей работе случай изложен в работе Брэдли, Кольвина и Юма [3], является неправильным. Указанные авторы рассмотрели случай, когда реакция начинается практически одновременно на всей поверхности нижней и верхней граней и распространяется сплошным фронтом в глубь кристалла, а число кристаллов, вступающих в реакцию, распределяется во времени. Что это так, следует также из работ других лиц. В своей работе Б. В. Ерофеев [4], пишет: «Микроскопическое наблюдение (указанных авторов) показало, что реакция начинается на широких верхней и нижней гранях, практически одновременно на всех гранях, в то время как начало реакции на отдельных кристаллах происходило не одновременно и, повидимому, было вполне случайным. Рассмотрев этот случай с теоретической стороны, Брэдли, Кольвин и Юм получили уравнение:

$$v = 2\sigma u n_0 \left(t - \frac{e^{-kt} - 1}{k}\right)».$$

Это уравнение похоже на уравнение, полученное нами для начальной стадии реакции, когда последняя начинается на отдельных центрах и распространяется вглубь, а скорость вступления центров подчиняется уравнению радиоактивного распада.

Таким образом из работы Б. В. Ерофеева следует, что Брэдли, Кольвин и Юм рассмотрели случай, отличающийся от рассмотренного нами. Когда реакция начинается на отдельных центрах, расположенных на поверхности граней, на ребрах и вершинах многогранных углов, скорость ее они выражают как функцию от переменных уравнением:

$$\frac{dm}{dt} = n_0 f(k,\ t,\ u).$$

Это уравнение, конечно, не является решением вопроса.

Рассмотрим сейчас замечания С. В. Маркевича, относящиеся к выводу уравнений. С одной стороны, С. В. Маркевич обвиняет нас в том, что нами позаимствован у указанных авторов метод теоретического исследования и отправные положения и даже уравнения, а с другой стороны, когда он касается наших теоретических исследований, — отправных положений, вывода уравнений и т. д., он утверждает, что все неверно от начала до конца, не замечая того, что изложенное им на первой странице находится в противоречии с последующими замечаниями. С. В. Маркевич утверждает без всякого доказательства, что уравнения

$$dv = \sigma u n(t)\, dt \qquad (5^*)$$

и

$$v = \sigma u \int_0^t n(t)\, dt \qquad (6^*)$$

— неправильные, и вместо них предлагает пользоваться следующими уравнениями

$$dv = \sigma u (t - T) \frac{dn}{dT} dT, \qquad (5)$$

$$v = \sigma u \int_0^t (t - T)\, dn \frac{dT}{dT}. \qquad (6)$$

Для того чтобы уравнение (5*) было абсолютно точным, к правой части его следует добавить член $\varphi n_0 e^{-\varphi t}\, dtdt$, который показывает изменение объема за время dt от dn центров, возникших за время dt. Однако бесконечно малыми второго порядка можно вполне пренебречь по сравнению с бесконечно малыми первого порядка, и поэтому уравнения (5*) и (6*) являются вполне правильными и обоснованными как с физической точки зрения, так и с математической.

Предлагаемые С. В. Маркевичем уравнения (5) и (6) в том виде, в каком они приводятся в письме, не могут быть проинтегрированы, так как в пределы интегрирования входит время, а переменная под интегралом, записанная в форме дифференциала (dn), выражает число зародышей.

Полученное нами уравнение для объема прореагировавшего вещества после максимума

$$v = K\,[1 - e^{-\varphi(t-\tau)}], \quad k = \frac{\sigma\ u\ n_0}{\varphi}\,(1 - e^{-\frac{\varphi e}{u}}).$$

является абсолютно правильным, и перечисленные С. В. Маркевичем возражения, относящиеся как к составлению уравнения, так и к его интегрированию, основаны на глубоком непонимании математической стороны вопроса и на отсутствие элементарных навыков в методах математического исследования.

Предложенный нами способ решения задачи не нуждается во множителе $t - T$, а также и во множителе $dn \frac{dT}{dT}$, которые рекомендует вводить С. В. Маркевич.

Совершенно неверным является также утверждение С. В. Маркевича, что в уравнение, выражающее объем прореагировавшего вещества, после максимума, нужно подставить вместо n значение $n_0(1 - e^{-\varphi t})$, а не $n_0(e^{\varphi \frac{t}{n}} - 1)\, e^{-\varphi t}$, как это мы сделали. С. В. Маркевич не учитывает, что после максимума часть центров выходит из реакции, и никакого прироста объема они давать не будут. Неправильно также замечание в отношении пределов интегрирования.

В общем наше заключение в отношении замечаний С. В. Маркевича таково: С. В. Маркевич совершенно не разобрался в математических приемах решения поставленной нами задачи и кроме путаницы ничего другого своими замечаниями не вносит.

Из сказанного также следует, что предложенный нами метод решения задачи отличается от метода, применявшегося Брэдли, Кольвиным и Юмом, а затем и Б. В. Ерофеевым.

Мы сохраняем за собой право в случае опубликования возражений С. В. Маркевича выступить еще раз в печати со статьей, изложив в ней весьма подробно и в доступной для С. В. Маркевича форме предложенный нами математический прием решения задачи.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина
Минск

Поступило
13.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, **28**, 2402, 1954.
2. С. В. Маркевич, Журн. физ. химии, **30**, 688, 1956.
3. R. S. Bradley, J. Colvin a. J. Hume, Proc. Roy. Soc., **137**, 531, 1932.
4. Б. В. Ерофеев, Журн. физ. химии, **9**, 828, 1937.

К ВОПРОСУ ОБ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ АМАЛЬГАМЫ ЦИНКА

В. В. Лосев

В опубликованной недавно работе А. И. Зебревой, М. Т. Козловского и С. П. Бухман [1] при кулометрическом определении анодного выхода цинка по току при анодном растворении амальгамы цинка в подкисленном растворе 0,1 *M* NaCl наблюдались высокие выхода по току, достигавшие 193—197% при концентрациях амальгамы 138—460 *ммоль* Zn/*л* Hg. По мнению авторов, это свидетельствует о протекании параллельно с анодным процессом растворения цинка процесса «непосредственного растворения частиц цинка за счет взаимодействия его с ионами водорода» [1]. Указанный результат не согласуется с представлениями об электрохимическом механизме растворения амальгам [2]; действительно, согласно этим представлениям повышение анодного выхода по току металла свыше 100% может происходить лишь за счет протекания какого-либо катодного процесса, скорость которого должна равняться скорости саморастворения металла. В случае применявшегося в упомянутой работе [1] раствора (0,1 *M* NaCl, атмосфера водорода) таким катодным процессом может быть лишь выделение водорода. Приближенный расчет показывает, что скорость выделения водорода на ртутном или амальгамном электроде в этих условиях [3] на несколько порядков ниже, чем наблюдавшаяся в работе [1] скорость саморастворения цинка (1—1,5 mA/*см*^{2}). В указанных условиях высокий анодный выход цинка по току, значительно превышающий 100%, можно было бы объяснить с точки зрения теории сопряженных электрохимических реакций лишь при допущении, что при анодном растворении амальгамы цинка образуются ионы одновалентного цинка, которые реагируют с водой с выделением водорода.

С целью уточнения вопроса о величине выхода цинка по току мы провели определение этой величины* путем измерения количества цинка, переходящего в раствор при анодной поляризации амальгамы цинка, меченной радиоактивным изотопом Zn^{65}, по нарастанию активности раствора в сочетании с измерением количества пропущенного электричества медным микрокулометром**. Применялся раствор 0,1 *M* NaCl + 0,01 *N* H_2SO_4, концентрация амальгамы составляла 200 *ммоль/л*; NaCl был перекристаллизован и прокален, применялась тщательно очищенная ртуть. Получение амальгамы, ее анодное растворение и определение активности раствора производились в описанном ранее приборе [4] в атмосфере очищенного азота. Концентрация ионов цинка в растворе определялась при помощи калибровочной кривой, которая снималась в этом приборе с использованием того же меченого раствора соли цинка, который применялся для приготовления меченой амальгамы. Анодный выход цинка по току при плотности тока 1 mA/*см*^{2}*** составлял 102,4% ± 2,2% (среднее из восьми опытов), т. е. в отличие от работы [1] весьма близок к 100%. Следует отметить, что при длительном соприкосновении меченой амальгамы с раствором в отсутствие анодной поляризации нарастания активности раствора не наблюдалось, т. е. саморастворение цинка практически отсутствует. Это показывает, что скорость выделения водорода в данных условиях ничтожно мала. Аномально высокие значения выхода цинка по току, наблюдавшиеся в работе [1], могут быть связаны либо с наличием загрязнений, снижающих перенапряжение водорода, либо с тем, что амальгама цинка была частично окислена.

Авторы цитированной статьи [1] используют представление о саморастворении цинка за счет его взаимодействия с ионами водорода также для объяснения наблюдавшегося ими сильного сдвига потенциала полуволны анодной полярограммы амальгамы цинка в положительную сторону с ростом концентрации амальгамы [этот сдвиг сопровождался увеличением углового коэффициента зависимости $\left(\Delta E - \lg \frac{i_d - i}{i}\right)$ от 0,031 до 0.228 V]****. Однако нам представляется, что такого рода возрастание

* Экспериментальная часть работы выполнялась Н. А. Симоновой.

** Радиохимическое определение концентрации цинка в растворе не только является практически удобным, но и позволяет (благодаря высокой чувствительности) проводить определение выхода по току за короткий промежуток времени, в течение которого не происходит существенного изменения концентрации амальгамы и состава раствора.

*** Потенциал амальгамы при поляризации лежал в пределах от —0,7 до —0,8 V по нормальному водородному электроду.

**** Аналогичный эффект наблюдался также при снятии анодной полярограммы с применением амальгам олова различных концентраций [5]; в этом случае потенциалы полуволны лежат примерно на 0,5 V положительнее, чем для амальгамы цинка, и, следовательно, скорость выделения водорода еще на несколько порядков ниже.

полярографической необратимости анодного процесса с ростом концентрации амальгамы можно объяснить иначе, если учесть, что рост концентрации амальгамы оказывает различное влияние на анодный предельный ток (i_d) и на ток обмена амальгамы (i_0). В то время, как i_d прямо пропорционален концентрации амальгамы, зависимость тока обмена от концентрации амальгамы выражается соотношением [6, 7]

$$i_0 = kc_а^{\alpha} c_р^{\beta},$$

где $c_а$ и $c_р$ — концентрация металла в амальгаме и растворе, α и β — коэффициенты, соответствующие процессам разряда и ионизации (в данном случае принято обычное соотношение $\alpha + \beta = 1$, так как мы не рассматриваем вопрос о механизме процесса ионизации [4]). Следовательно, i_d с ростом $c_а$ возрастает быстрее, чем i_0, что может при некоторых условиях (близость величин i_0 и i_d) привести к переходу от полярографически обратимого процесса к необратимому. В случае амальгамы цинка появлению этого эффекта благоприятствует низкое значение α. Так по данным В. А. Плескова и Н. Б. Миллер [8] $\alpha = 0{,}25$, по данным Геришера [7] $\alpha = 0{,}28$.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
31. XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Зебрева, М. Т. Козловский, С. П. Бухман, Журн. физ. химии, 29, 1193, 1955.
2. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, гл. 8, Изд-во Моск. университета, 1952.
3. В. С. Багоцкий, ДАН, 58, 387, 1947.
4. В. В. Лосев, ДАН, 100, 111, 1955.
5. W. C. Cooper, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 207, 1955.
6. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, стр. 173, Изд-во Моск. университета, 1952.
7. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., 202, 292, 302, 1953.
8. В. А. Плесков, Н. Б. Миллер, Труды Совещания по электрохимии стр. 165, Изд-во АН СССР, 1953.

О КИНЕТИКЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ РАЗЛИЧНОГО ПОРЯДКА

Ю. С. Саясов

За последнее время в Журнале физической химии опубликован ряд статей А. Д. Степуховича и сотр. [1, 2], посвященных математическому исследованию некоторых схем последовательных реакций различного порядка. Расчет таких схем представляет несомненный интерес, так как к ним сводится значительное число важных химических реакций.

К сожалению, в работе [1] допущена серьезная математическая ошибка, которая существенно сказывается на результатах этой работы. Предлагаемая заметка содержит исправление результатов работы [1].

В работе [1] исследуется реакция типа

$$A \to 2B \to C \tag{1}$$

(Молекула A распадается на две молекулы B, которые затем рекомбинируют, в результате чего возникает молекула C).

Обозначим концентрации веществ A, B, C соответственно x_1, x_2, x_3 и константы скорости реакций A $\to$ 2B, 2B $\to$ C соответственно k_1 и k_2. Тогда реакция (1) описывается системой кинетических уравнений:

$$\frac{dx_1}{dt} = -k_1 x_1; \quad \frac{dx_2}{dt} = 2k_1 x_1 - 2k_2 x_2^2; \quad \frac{dx_3}{dt} = k_2 x_2^2. \tag{2}$$

Если предположить, как в [1], что в начальный момент $t = 0$ имеется только исходное вещество A с концентрацией a, то $x_1 = ae^{-k_1 t}$ и $x_3 = \frac{1}{2}(2a - 2x_1 - x_2)$*, а изменение концентрации промежуточного вещества x_2 описывается уравнением:

$$\frac{dx_2}{dt} = 2k_1 a e^{-k_1 t} - 2k_2 x_2^2. \tag{3}$$

Замена переменных $x_2 = \frac{1}{2k_2}\frac{d}{dt}\ln w$ приводит к уравнению второго порядка

$$\frac{d^2 w}{dt^2} = 4k_1 k_2 a e^{-k_1 t} w. \tag{4}$$

Авторы [1] решают это уравнение, предполагая, что параметр $k_2 a/k_1 \ll 1$** путем разложения функции w в ряд по степеням этого параметра. Ограничиваясь старшими степенями этого параметра, они получают формулу:

$$x_2 = \frac{1}{2} a \frac{1 - e^{-k_1 t}}{1 - \frac{k_2 a}{k_1} + \frac{k_2 a}{k_1}\left(k_1 t + e^{-k_1 t}\right)} \tag{5}$$

(формула (24) работы [1], стр. 974).

Способ, при помощи которого получена эта формула, очевидно, является ошибочным, так как в окрестности $(k_2 a/k_1) = 0$ разложение функции w содержит не только степени $k_2 a/k_1$, но и члены $\ln(k_2 a/k_1)$ (см. ниже), и, следовательно, она не может быть разложена в ряд по степеням параметра $k_2 a/k_1$. Поэтому все полученные в [1] на основании формулы [5] выводы, в частности формула для концентрации конечного продукта, x_3 заведомо неправильны.

---

* Отметим, что в [1] x_3 определено ошибочной формулой (26).

** В [1] используется обозначение $b = \frac{k_2 a}{k_1}$, то есть $\varkappa^2 = 4b$.

Нельзя не отметить здесь также, что авторы [1] применяют формулу (5), выведенную ими в предположении $k_2a/k_1 \ll 1$ и к противоположному предельному случаю $k_2a/k_1 \gg 1$, что незаконно.

Можно дать строгое и общее решение (4), не прибегая к разложениям по параметру k_2a/k_1.

Введем переменную $s = e^{-\tau/2}$, $\tau = k_1t$ и параметр $4k_2a/k_1 = \varkappa^2$. Тогда (4) приводится к уравнению:

$$\frac{d^2w}{ds^2} + \frac{1}{s}\frac{dw}{ds} - 4\varkappa^2 w = 0,$$

решение которого выражается через бесселеву функцию нулевого порядка от мнимого аргумента $w = Z_0(2\varkappa si)$; отсюда имеем

$$x_2 = -\frac{2a}{\varkappa}\frac{I_1(2\varkappa s) - CK_1(2\varkappa s)}{I_0(2\varkappa s) + CK_0(2\varkappa s)}\cdot s, \tag{6}$$

где $I_0(2\varkappa s)$, $K_0(2\varkappa s)$ — модифицированные функции Бесселя нулевого порядка, первого и второго рода, $I_1(2\varkappa s)$, $K_1(2\varkappa s)$ — модифицированные функции Бесселя первого порядка первого и второго рода, табулированные, например, в [3]; C — константа, зависящая от начальных условий:

$$C = \frac{I_1(2\varkappa) - \frac{x_{20}}{2b}\varkappa I_0(2\varkappa)}{K_1(2\varkappa) + \frac{x_{20}}{2a}\varkappa K_0(2\varkappa)} \tag{7}$$

($x_2 = x_{20}$ при $t = 0$).

Если принять, как в [1], что $x_{20} = 0$, то $C = I_1(2\varkappa)/K_1(2\varkappa)$. Рассмотрим сначала случай $\varkappa \ll 1$ (т. е. $k_2a/k_1 \ll 1$).

Пользуясь известными разложениями для модифицированных функций Бесселя (см., например, [4]), находим (при $x_{20} = 0$) формулы, верные при любых значениях $0 \leqslant \tau \leqslant \infty$:

$$x_2 = 2a\left[\frac{1 - e^{-\tau} + \varkappa^2\left(\frac{3}{2} - 2e^{-\tau} + \frac{1}{2}e^{-2\tau} - \tau\cdot e^{-\tau}\right) - 2\varkappa^2\ln\gamma\varkappa(1 - e^{-\tau})}{1 + \varkappa^2e^{-\tau} - 2\varkappa^2\ln\gamma\varkappa + \varkappa^2\tau}(1 + 0(\varkappa^2))\right], \tag{8}$$

где $\gamma = e^c$, $c = 0{,}5477$ — постоянная Эйлера, $0(\varkappa^2)$ — остаток порядка не ниже $\varkappa^2$:

$$x_3 = a\varkappa^2\frac{\tau + 2e^{-\tau} - \frac{1}{2}e^{-2\tau} - \frac{3}{2}}{1 + \varkappa^2\tau + \varkappa^2e^{-\tau} - 2\varkappa^2\ln\gamma\varkappa}. \tag{9}$$

В частности, при $\tau \gg 1$ отсюда следует

$$x_2 = 2a\frac{1 + 6\cdot\frac{k_2a}{k_1} - 8\frac{k_2a}{k_1}\ln 2\gamma\sqrt{\frac{k_2a}{k_1}}}{1 + 4k_2at - 8\frac{k_2a}{k_1}\ln 2\gamma\sqrt{\frac{k_2a}{k_1}}}, \tag{10}$$

$$x_3 = 4\frac{k_2a^2}{k_1}\frac{k_1t - {}^3/_2}{1 + 4k_2at - 8\frac{k_2a}{k^1}\ln 2\gamma\sqrt{\frac{k_2a}{k_1}}}. \tag{11}$$

Сравнение формулы (8) с формулой (5), полученной в [1], показывает, что формула (5) верна только для самого конца реакции при $t \gg 1/k_2a$. В основной же стадии реакции формула (5) приводит к совершенно ошибочным результатам. В частности, вытекающая из (5) формула для концентрации конечного продукта:

$$x_3 = a(1 - e^{-k_1t})\frac{\frac{3}{4} - \frac{k_2a}{k_1} + \frac{k_2a}{k_1}(k_1t + e^{-k_1t})}{1 - \frac{k_2a}{k_1} + \frac{k_2a}{k_1}(k_1t + e^{-k_1t})}, \qquad \left(x_3 = \frac{1}{2}(2a - 2x_1 - x_2)\right), \tag{11a}$$

как показывает ее сравнение с формулами (9), (11), дает величину x_3, бо́льшую истинной в отношении $\sim \frac{1}{\varkappa^2} = \frac{k_1}{k_2a} \gg 1$.

Рассмотрим теперь другой предельный случай $\varkappa \gg 1$. Пользуясь известными асимптотическими формулами для модифицированных функций Бесселя с большим аргументом

$$I_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi x}} e^x, \quad K_n(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x}, \quad x \gg n \; [4],$$

находим, пользуясь (6) для $\tau \ll \ln \varkappa$*:

$$c = \frac{1}{\pi} e^{4\varkappa}, \; x_2 = \frac{2a}{\varkappa} e^{-\tau/2} \cdot \mathrm{th}\, 2\varkappa (1 - e^{-\tau/2}). \tag{12}$$

При $1 \ll \tau \ll \ln \varkappa$ получаем отсюда равновесный закон:

$$x_2 = \sqrt{\frac{k_1 a}{k_2}} e^{-k_1 t/2}. \tag{13}$$

При $\tau \gg \ln \varkappa$ имеем асимптотический закон:

$$x_2 = \frac{2a}{\varkappa^2} \frac{1}{\tau - 2 \ln \gamma \varkappa}. \tag{14}$$

Выведенные здесь формулы применимы не только к реакции типа (1), но также и к ряду других последовательных реакций, включающих одно превращение второго порядка. Например, последовательная цепь реакций первого порядка, заканчивающаяся рекомбинацией, приводящей к возникновению устойчивого продукта

$$A_1 \to A_2, \quad A_2 \to A_3 \ldots A_{n-1} \to A_n, \quad 2A_n \to A_{n+1},$$

описывается системой уравнений, аналогичной (2), причем под A надо понимать в этом случае наиболее медленный из активных центров $A_1, A_2, \ldots, A_{n-1}$, а под B — активный центр A_n.

Следует также отметить, что (3) можно интерпретировать как уравнение, описывающее неразветвленную цепную реакцию (типа реакции Боденштейна), в которой гибель активных центров происходит только в результате их рекомбинации, а интенсивность инициирования экспоненциально спадает со временем**. Выведенные здесь формулы характеризуют некоторые интересные особенности такого рода процессов. Отметим, в частности, что равновесный закон (13), справедливый при достаточно больших $\varkappa$, перестает соблюдаться при $\tau > \frac{1}{k_1} \ln \frac{k_2 a}{k_1}$, и в дальнейшем спад концентрации описывается формулой (14), т. е. происходит значительно медленнее, чем по равновесному закону (13). Интересно также отметить, что при $\varkappa \ll 1$ (что обычно имеет место) закон спадания концентрации радикалов со временем после выключения источника инициирования, описываемый формулами (6) или (8), может существенно отличаться от закона $x_2 = x_{20}/1 + k_2 x_{20} t$, вытекающего из предположения, что при $t > 0$ ($x_2 = x_{20}$ при $t = 0$) интенсивность инициирования строго равна нулю.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
10. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович и И. Ф. Бахарева, Журн. физ. химии, **28**, 970, 1954.
2. А. Д. Степухович и Л. М. Тимонин, Журн. физ. химии, **25**, 143, 1950.
3. Б. И. Сегал, К. А. Семендяев, Пятизначные математические таблицы, Изд-во АН СССР, 1948.
4. Н. Н. Лебедев, Специальные функции и их приложения, ГИТТЛ, М., 1953, стр. 150.

---

* Приведем ряд численных примеров. При $s = \frac{1}{2}$ ($\tau = 1{,}386$), $\varkappa^2 = 0{,}04$ (т. е. $b = 0{,}01$) согласно строгой формуле (6) $x_2/a = 1{,}472$, а по приближенной формуле (8) $x_2/a = 1{,}484$ (формула (5), приведенная в [1], дает в этом случае $x_2/a = 0{,}370$); $x_3/a = 0{,}0140$ (согласно (6)), $x_3/a = 0{,}0133$ (согласно (9)) и $x_3/a = 0{,}574$ (согласно (11a), то есть на основании [1]). При $s = \frac{1}{2}$ $\varkappa = 4 \cdot 10^2$, т. е. $b = 10^2$, согласно (6) и (12) $x_2/a = 0{,}05$, а согласно (5) $x_2/a = 0{,}002$.

** Отметим, что экспоненциальный закон спадания интенсивности инициирования со временем имеет место, в частности, после выключения светового источника, инициирующего фотохимическую реакцию.

ОТВЕТ НА ЗАМЕЧАНИЯ Ю. С. САЯСОВА

А. Д. Степухович, И. Ф. Бахарева

Замечание Ю. С. Саясова относительно решения уравнения кинетики двух последовательных реакций различных порядков

$$\left(\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} 2\mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}\right) \quad \frac{d^2z}{d\rho^2} = be^{\rho}z, \tag{1}$$

данного в нашей работе [1], является неверным. Ю. С. Саясов не заметил, что разложение функции z в ряд дается не по степеням параметра b, но по переменной $\rho = -k_1t$, с последующим вычислением коэффициентов ряда разложения α_ν

$$z = \sum_{\nu}^{\infty} \alpha_\nu \rho^\nu . \tag{2}$$

Поэтому решение в форме (2) является вполне строгим и в силу теоремы о единственности (функция z — аналитическая) совершенно идентично решению, полученному при помощи бесселевых функций. Поскольку коэффициенты ряда α_ν вычислены, то этим дано и точное решение задачи.

Решение уравнения (1) при помощи функций Бесселя является лишь другой формой полученного нами решения (2), не отличаясь от него по точности. Ю. С. Саясов не заметил и того, что коэффициенты ряда разложения, выражаемые через $b = ak_2/2k_1$:

$$\alpha_1 = \frac{b}{2}; \quad \alpha_3 = \frac{b}{3!}; \quad \alpha_4 = \frac{b\,(b+1)}{4!};$$

$$\alpha_5 = \frac{b\,(4b+1)}{5!}; \quad \alpha_6 = \frac{b\,(b^2+11b+1)}{6!} \text{ и т. д.,}$$

указывают на довольно быструю сходимость ряда и то обстоятельство, что ряд легко мажорируется.

Однако решение становится приближенным, коль скоро мы обрываем ряд, ограничиваясь первыми степенями b и представляя его в виде функции

$$z = 1 + bk_1t + be^{-k_1t} - b. \tag{3}$$

Вопрос состоит в том, насколько хорошо функция (3) отражает действительный ход интегральной кривой. Для решения этого вопроса применим теорему С. А. Чаплыгина о дифференциальных неравенствах [2].

Рассмотрим функцию

$$r\,(t) = 1 + 2be^{-k_1t} + 2bk_1t - 2b, \tag{4}$$

удовлетворяющую тем же начальным условиям, что и (3).

Подставляя (4) в уравнение (1), получаем

$$ab\,k_1k_2e^{-k_1t}\left\{\left(\frac{k_1}{ak_2} - k_1t\right) + (1 - e^{-k_1t})\right\} > 0 \tag{5}$$

для

$$k_1t \leqslant \frac{k_1}{ak_2} = \frac{1}{2b}.$$

Следовательно, (4) является верхней границей интегральной кривой, по крайней мере, для $t \leqslant 1/ak_2$.

Если взять функцию

$$q\,(t) = 1, \tag{6}$$

то она при любых значениях t является нижней границей интегральной кривой.

Сама интегральная кривая заключена между (5) и (6), т. е. для указанного интервала t решение уравнения (1) можно представить в виде:

$$z = \frac{r(t) + q(t)}{2} = 1 + be^{-k_1 t} + bk_1 t - b,$$

что в точности совпадает с решением (3).

Дополнительное условие теоремы С. А. Чаплыгина в случае линейного дифференциального уравнения второго порядка выполняется, поскольку оно эквивалентно требованию конечности функции u (концентрация продукта В), являющейся решением уравнения

$$u' = \frac{a}{2} k_1 e^{-k_1 t} - k_2 u^2 \qquad \left(u = \frac{z'}{k_2 z}\right).$$

Очевидно, что (3) является достаточно хорошим приближением, поскольку верхняя граница мало отличается от нижней границы для $k_1 t \leqslant 1/2\, b$. Для $b \gg 1$ функция (3) продолжает оставаться хорошим приближением, но лишь в начальные моменты времени ($k_1 t \leqslant {}^1/_2 b$ мало).

В силу сказанного нельзя согласиться с Ю.С.Саясовым в том, что полученное нами на основе (3) выражение для концентраций продукта В «справедливо только для самого конца реакции (при $t \gg 1/k_2 a$)» и что в основной стадии реакции полученный нами результат приводит к «совершенно ошибочным результатам».

Так как решение уравнения (1) при помощи модифицированных бесселевых функций совершенно эквивалентно решению в виде ряда (2), то очевидно, что наши приближенные формулы могут быть получены и путем разложения модифицированных функций Бесселя.

Решение уравнения (1) в бесселевых функциях приводит к следующему выражению для концентрации u продукта В:

$$u = \frac{a}{2\varkappa} \frac{CK_1(2\sqrt{b}S) - I_1(2\sqrt{b}S)}{I_0(2\sqrt{b}S) + CK_0(2\sqrt{b}S)}, \tag{7}$$

где $S = e^{-k_1 t/2}$, $\varkappa = \sqrt{b}$.

а) Рассмотрим случай, когда $b \leqslant 1$.

Пользуясь разложением модифицированных функций Бесселя, можно, наряду с полученной Ю. С. Саясовым приближенной формулой для u, получить следующую приближенную формулу:

$$u = \frac{a}{2} \frac{1 - e^{-k_1 t}}{1 - 2b \ln \sqrt{b}\, \gamma_1 + bk_1 t + be^{-k_1 t}}, \tag{8}$$

где $\gamma_1 = e^{\gamma}$, а $\gamma = 0{,}5772$.

В нашей работе [1] на основе приближенной формулы (3) было получено следующее выражение для u:

$$u = \frac{a}{2} \frac{(1 - e^{-k_1 t})}{1 - b + bk_1 t + be^{-k_1 t}}. \tag{9}$$

Сравнивая (9) и (8) видим, что при значениях $b \approx 1$ они совпадают. При $b < 1$ выражения мало отличаются.

б) Рассмотрим случай, когда $b \gg 1$.

Как следует из применения теоремы С. А. Чаплыгина, функция (3), а следовательно, и (9) являются хорошим приближением для малых t.

Приближенная формула, которую приводит Ю. С. Саясов, для этого случая имеет вид:

$$u = \frac{a}{2\sqrt{b}} e^{-k_1 t/2} \operatorname{th} 2\sqrt{b}(1 - e^{-k_1 t/2}).$$

Покажем, что для малых t она переходит в полученную нами формулу (9). Разлагая $\operatorname{th} 2\sqrt{b}(1 - e^{-k_1 t/2})$ в ряд, при малых $k_1 t$ получаем

$$u = \frac{a}{2} \frac{2(1 - e^{-k_1 t}) - 2(1 - e^{-k_1 t/2})}{1 - 2b + 2be^{-k_1 t} + 2bk_1 t}.$$

При малых t

$$2(1 - e^{-k_1 t}) - 2(1 - e^{-k_1 t/2}) \approx 1 - e^{-k_1 t};$$

следовательно,

$$u = \frac{a}{2} \frac{1 - e^{-k_1 t}}{1 - 2b + 2be^{-k_1 t} + 2bk_1 t}, \qquad (10)$$

что почти совпадает с (9). [Знаменатель (10) и (9) при $t \to 0$ имеет одинаковый предел.]

Таким образом замечания Ю. С. Саясова по поводу данного нами решения и анализа его являются необоснованными.

В заключение надо отметить совершенно недопустимый прием огульного отрицания, применяемый Ю. С. Саясовым по отношению к работе [3], в которой получены совершенно точные результаты, но на которую он ссылается (ссылка [2]) как на ошибочную.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
13.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, И. Ф. Бахарева, Журн. физ. химии, 28, 970, 1954.
2. С. А. Чаплыгин, Новый метод приближенного интегрирования дифференциальных уравнений, ГИТТЛ, М., 1950.
3. А. Д. Степухович, Л. М. Тимонин, Журн. физ. химии, 25, 143, 1950.

О СООТНОШЕНИЯХ МЕЖДУ ТЕПЛОТАМИ ОБРАЗОВАНИЯ

А. Ф. Капустинский

К сожалению, М. Х. Карапетьянц, как это видно из помещенного им в Журнале физической химии письма [1], не понял сделанных им ошибок, хотя их критика и была нами представлена достаточно ясно и аргументированно; мы настойчиво обращали внимание М. Х. Карапетьянца на необходимость внесения ясности в физический смысл арифметических операций [2]. Так и не дав никакого ответа по существу выдвинутого нами вопроса, он заключает свое письмо беспочвенным утверждением о несводимости графиков $\Delta H_{\text{I}} - \Delta H_{\text{II}}$ к правилу термохимической логарифмики. Бесполезным было бы далее занимать страницы этого журнала разъяснениями его заблуждения, поскольку теперь уже трудно сомневаться в том, что ответом явится опять упорное повторение того же самого. Однако, повидимому, надеясь уйти от прямого ответа на критику, М. Х. Карапетьянц переводит полемику в область других вопросов, где вновь проявляет недостаточное знание литературы заинтересовавшей его части термохимии, а также, в своем «Ответе» — без всякой к тому надобности весьма многословном — делает новые ошибки, способные дезориентировать читателей и вынуждающие поэтому дать нижеприводимый краткий разбор, по крайней мере, важнейших из них.

Может быть, и не заслуживала бы внимания попытка подвергнуть сомнению правило термохимической логарифмики, попытка, которой, несмотря на сделанную М. Х. Карапетьянцем [1] оговорку о полезности этого правила, посвящена значительная часть его «Ответа», если бы здесь не проявлялось слабое знание вопроса, о котором он берется судить с такой уверенностью. Приписав этому правилу отнюдь не свойственные ему притязания, а также снабдив изложение произвольно составленными графическими иллюстрациями, М. Х. Карапетьянц тут же подвергает все это критическому разбору. Каждому специалисту-термохимику из этого разбора видно, что М. Х. Карапетьянц явно незнаком с целым рядом советских и зарубежных работ, где это обобщение, связывающее термохимию с периодическим законом Д. И. Менделеева, правильно и плодотворно применяется, а также развивается далее с учетом и объяснением существующих отклонений. Он приводит зато статью В. П. Шишокина [3] (так же как и однотипную с ней статью В. В. Фомина), содержащую изложение «скептической позиции», как видно, не зная опубликованного в нашей литературе опровержения [4], и потому фактически повторяет те же самые ошибки; не знает он также и действительного положения с описываемым им мнимым «правилом Хомутова» [5].

Рассмотрим подробнее два наиболее характерных примера по термохимии окислов, хлоридов и карбонатов подгруппы бериллия, приводимых М. Х. Карапетьянцем [1], и, следовательно, долженствующих наилучшим образом поддержать его собственные рассуждения. Это послужит прямым ответом на целый ряд возникающих здесь вопросов, а попутно прольет свет и на используемые им «методы».

Согласно приводимому М. Х. Карапетьянцем в его «Ответе» ([1], стр. 2092) рисунку (всего им приводятся три рисунка) некоторые соединения, как, например, окислы, дают заметное отклонение от термохимической логарифмики. Скажем прямо и сразу: в этом нет ничего ни удивительного, ни неожиданного, ни порочащего в какой бы то ни было мере правило термохимической логарифмики. Заметим только, что в условиях полемики особенно необходимо применять всякое обсуждаемое научное положение не в каком-либо расширительном или же произвольном толковании, а в строгом и точном соответствии с его формулировкой [6], чего М. Х. Карапетьянц не делает.

Но важно не это. Важно то, что М. Х. Карапетьянц надеется оставить читателя в уверенности, что в его расчетном приеме, использующем график в осях $\Delta H_{\text{I}} - \Delta H_{\text{II}}$, имеет место лучшее соблюдение линейности, чем в приведенном им на той же странице графике термохимической логарифмики. Но он забывает привести соответствующий его расчетному приему рисунок. Поможем ему, однако, исправить эту рассеяность и вычертим соответствующий график.

Условимся, что во избежание каких бы то ни было обвинений в отсутствии должной объективности мы не будем пользоваться экспериментальными данными, полученными в нашей лаборатории а потому опустим все оксалаты щелочноземельных металлов, для которых в термохимической литературе имеются только наши данные [7], а для карбонатов сделаем исключение только для одного из соединений ($BeCO_3$), для которого эта величина была экспериментально установлена нами [7].

Все константы возьмем только из последнего и наиболее полного критического справочника [8], причем для тех самых соединений, для которых, по поводу их истинности, самим М. Х. Карапетьянцем [1] не высказывается никаких сомнений (см. таблицу).

Стандартные теплоты образования ($-\Delta H_{298}$) соединений подгруппы бериллия и ккал/моль

	Бериллий	Магний	Кальций	Стронций	Барий
Хлорид	122,3	153,40	190,0	198,0	205,56
Карбонат	(234,6)	266	288,45	291,2	291,3
Окисел	146,0	143,84	151,9	141,1	133,4

Построим теперь, следуя за М. Х. Карапетьянцем, в применяемом им же самим масштабе (1 *см* — 10 *ккал*), график взаимозависимости $\Delta H_I - \Delta H_{II}$ для имеющихся в таблице окислов и карбонатов (рис. 1), хлоридов и окислов (рис. 2). Насколько соблюдается здесь линейная зависимость, видно невооруженным глазом: и это относится к тем

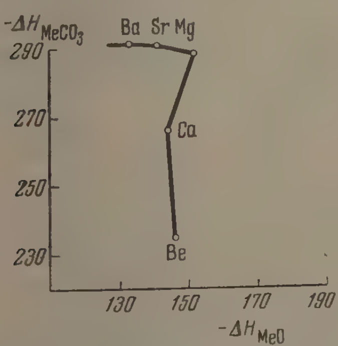


Рис. 1. Сопоставление стандартных теплот образования карбонатов и окислов элементов подгруппы бериллия

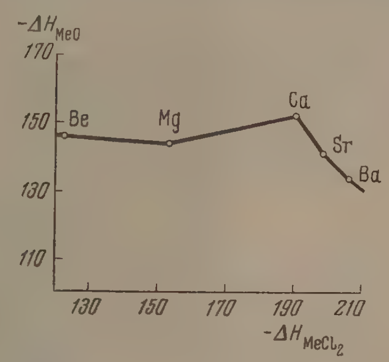


Рис. 2. Сопоставление стандартных теплот образования окислов и хлоридов элементов подгруппы бериллия

самым соединениям, избранным М. Х. Карапетьянцем для включения в полемическую заметку, долженствовавшую особенно выпукло показать его правоту!

Ня отрицательных примерах (а они далеко не единичны) М. Х. Карапетьянц вообще не считает нужным останавливаться ни в одной из своих статей, чем создается впечатление кажущегося благополучия.

Здесь мы вплотную подходим к поставленному Н. И. Кобозевым [9] вопросу. Не придавая значения самой дискуссии о выводе метода $\Delta H_I - \Delta H_{II}$ из правила логарифмики, единственной темой, заслуживающей обсуждения, он считает результативность метода, дабы иметь оценку его со стороны применимости и точности получаемых данных.

Не со всем сказанным в заметке Н. И. Кобозева можно согласиться. Но чтобы не расширять и так не в меру затянувшейся полемики по этому действительно малозначащему вопросу, оставим в стороне все возможные второстепенные разногласия. Скажем об основном, упомянутом выше: даже приведенные здесь рисунки, изображающие материал, взятый самим М. Х. Карапетьянцем для нашей дискуссии, и, следовательно, подобранный совершенно объективно, убедительно и наглядно показывают, что способ его расчета, декларируемого им в качестве общеприложимого, не выдерживает критики. В некоторых случаях он верен, в некоторых — нет. Тем самым, хотя пока еще и не полностью, дается ответ и на основной вопрос, выдвинутый Н. И. Кобозевым.

Всякое положение, имеющее основания рассматриваться в качестве научного положения, должно иметь ясные рамки своей применимости, чтобы теория позволяла предвидеть существование исключений, равно как и давала бы их объяснение: закономерно объясненные исключения оправданы и перестают быть таковыми. Так, например, имеющиеся исключения из правила термохимической логарифмики рацио-

нально объясняются «инверсией» ионов и почти всегда могут быть заранее предвидены, как это излагается в одной из работ [10], на которую также не мешало бы обратить внимание М. Х. Карапетьянцу. Никакого предвидения отклонений от своего расчетного приема он сам, сколько можно судить по его статьям, дать не может, как не может представить до сих пор и какого-либо теоретического обоснования своего расчетного приема.

Это отсутствие физического смысла в статьях М. Х. Карапетьянца, повидимому, не является случайным. Если говорить не о вопросах термохимии, обсуждавшихся в нашей дискуссии, а о методе в целом, приходится согласиться с Н. И. Кобозевым, что из этого метода «выпадает физика» и что он идет «мимо важной проблемы: строение — свойство». Добавим, что из него «выпадает» и химия, так что в том виде, в котором он существует, он ничем не обогащает современной физической химии. Это — чистейший формалистический прием, иногда применимый, а иногда и нет.

Н. И. Кобозев высказывал опасение, что поднятая мною дискуссия способна затормозить развитие «нового метода». Но, во-первых, не всякий новый метод является правильным, а заблуждения должны быть вскрыты критикой; а во-вторых, поднятый мною в дискуссии вопрос был направлен как раз на придание физического смысла вычислительному способу М. Х. Карапетьянца.

Я не считал бы дискуссию подытоженной по существу, не дав в заключение одного разъяснения: только краткости ради вычислительный прием, использованный М. Х. Карапетьянцем, именовался мною «методом Карапетьянца». Специалисты по химической термодинамике могли бы указать не менее восьми работ, опубликованных различными авторами значительно ранее, в которых даны такие же расчеты, однако, в должной степени осторожно и без каких бы то ни было претензий применять их, где угодно и как угодно, но каждый раз только в соответствии с конкретными задачами исследования.

Само по себе линейное сопоставление термодинамических функций хорошо известно в литературе и не является ни новым, ни оригинальным; считаю своим долгом отметить это, хотя в плане проведенной дискуссии это и не могло иметь значения.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
20. II. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, **29**, 2090, 1955.
2. А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, **29**, 1125, 1720, 1955.
3. В. П. Шишокин, Журн. общ. химии, **24**, 745, 1954.
4. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. химии, **25**, 2347, 1955.
5. А. Ф. Капустинский, Термохимический закон постоянных разностей, Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, **115**, кн. 10, 47, 1955.
6. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР ОХН, № 4, 342, 1950.
7. А. Ф. Капустинский и М. С. Стаханова, Изв. АН СССР ОХН, № 4, 587, 1954.
8. Selected values of chemical thermodynamic properties by F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine and J. Jaffe, Washington, USA, 1952.
9. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **30**, 464, 1956.
10. А. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин, Изв. АН СССР ОХН, № 1, 3, 1951.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ТЕРМОДИНАМИКА И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

(В связи с теорией фазовых переходов второго рода)

М. П. Мохнаткин

Вопросы термодинамики и сверхпроводимости рассматриваются в данной статье в связи с теорией фазовых переходов второго рода.

Переход некоторых металлов и сплавов в состояние сверхпроводимости обычно рассматривают как фазовый переход в термодинамическом смысле слова. Эта гипотеза Ланжевена (1911 г.) подтверждается наличием строго определенной точки перехода ($T_к$), которая при постоянном давлении в магнитном поле смещается в сторону низких температур (рис. 1)

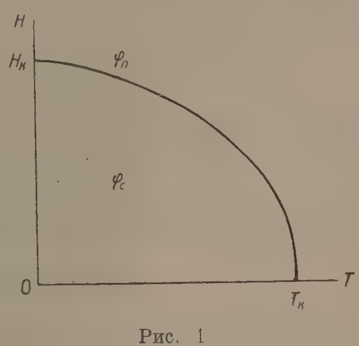


Рис. 1

Условия фазового равновесия вдоль пограничной кривой H (T) можно кратко записать в виде:

$$\Delta\varphi = 0; \quad d\varphi_н = d\varphi_с; \quad d(\Delta\varphi) = 0, \tag{1}$$

где $\varphi_н$, $\varphi_с$— удельные термодинамические потенциалы вещества в «нормальном» состоянии и в сверхпроводимом состоянии. Если «нормальная» модификация является слабо магнитной, то термодинамический потенциал $\varphi_н$ в первом приближении можно рассматривать как функцию температуры $\varphi_н(T)$, пренебрегая намагничением вещества и действием давления (изменением плотности в процессе перехода).

Тогда уравнение (1) $d(\Delta\varphi) = 0$ можно представить так *:

$$\left(\frac{\partial\varphi_н}{\partial T}\right) dT = \left(\frac{\partial\varphi_с}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial\varphi_с}{\partial H}\right)_T dH \tag{2}$$

или

$$\frac{dH}{dT} = \frac{S_с - S_к}{\left(\frac{\partial\varphi_с}{\partial H}\right)_T} = \frac{\lambda}{T\left(\frac{\partial\varphi_с}{\partial H}\right)_T}, \tag{3}$$

где λ — наблюдаемая теплота превращения.

Намагничение сверхпроводника характеризуется явлением «вытеснения» магнитного поля из металла. На кривой намагничения при $T < T_к$ можно выделить участок, внутри которого $\mu = 0$ (рис. 2).

Такой сверхпроводник подобен диамагнетику с магнитной восприимчивостью $\varkappa = -{}^1/_4\pi$, поэтому термодинамический потенциал сверхпроводника $\varphi_с$ в магнитном поле можно выразить равенством:

$$\varphi_с = \varphi_с^0 + U_н$$

или

$$\varphi_с = \varphi_с^0 - \frac{H^2}{8\pi} v, \tag{4}$$

* Уравнение (3), при $\Delta v = 0$, можно заменить более точным уравнением:

$$\frac{dH}{dT} = \frac{S_с - S_н}{\left(\frac{d\varphi_с}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial\varphi_н}{\partial H}\right)_T}.$$

где $U_н$ — магнитная энергия, v — удельный объем вещества (знак минус берется потому, что магнитная энергия в данном случае связана с отсутствием магнитного поля внутри металла *). Если учесть, что $(\partial\varphi_c/\partial H)_T = -Hv/4\pi$, то уравнение (3) линии фазового равновесия (аналогичное уравнению Клаузиуса — Клапейрона) принимает вид:

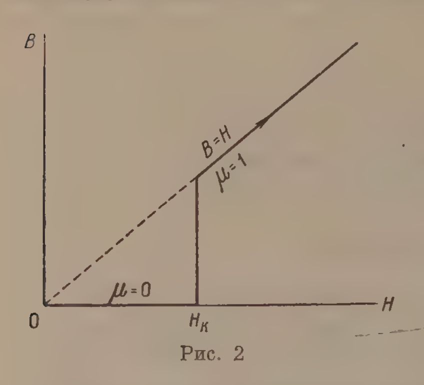


Рис. 2

$$\frac{dH}{dT} = -\frac{4\pi\lambda}{THv}$$

или

$$S_н - S_с = \frac{v}{4\pi} H \frac{dH}{dT} \qquad (5)$$

($dH/dT < 0$ в соответствии с опытом).

Некоторые исследователи [1—4] рассматривают переход в сверхпроводящее состояние без магнитного поля, как фазовый переход второго рода в точке ($T_к$, $H = 0$).

Условия фазового перехода второго рода в этом случае находят методом разложения функции $\Delta\varphi(T, H)$ в ряд по dT и dH до членов второго порядка [5]:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \Delta\varphi^0_T dT + \Delta\varphi^0_H dH + {}^1/_2\,[\Delta\varphi^0_{TT}dT^2 + 2\Delta\varphi^0_{HT}dT\,dH + \Delta\varphi^0_{HH}dH^2. \qquad (6)$$

При этом предполагается, что условия Эренфеста для фазовых равновесий второго рода выполняются в точке ($T_к$, $H = 0$) и ее окрестности:

$$\Delta\varphi^0 = 0;\ \Delta\varphi = 0;\ \Delta\varphi^0_T = 0;\ \ \Delta\varphi^0_H = 0;\ (S^0_н = S^0_с);\ (H = 0).$$

В силу этих условий фазовое равновесие второго рода будет определяться уравнением:

$$\Delta\varphi^0_{TT}dT^2 + 2\Delta\varphi^0_{HT}dH\,dT + \Delta\varphi^0_{HH}dH^2 = 0, \qquad (7)$$

дискриминант которого D равен $4(\Delta\varphi^0_{HT})^2 dH^2 - 4\Delta\varphi^0_{TT}\Delta\varphi^0_{HH}dH^2$. Если дискриминант уравнения (7) приравнять нулю, то можно получить уравнение Рутгерса для разности теплоемкостей фаз в точке $T_к$ (которое иногда неправильно считают уравнением для скачка теплоемкости в процессе фазового превращения):

$$\frac{\Delta c}{T} = \frac{v}{4\pi}\left(\frac{dH}{dT}\right)^2,\ \ \Delta c = c^0_н - c^0_с. \qquad (8)$$

В связи с уравнением Рутгерса (впервые оно проверялось для олова и таллия) необходимо отметить, что в научной литературе это уравнение до сих пор приводится для доказательства справедливости теории фазовых переходов второго рода [1—3]. Однако такое утверждение является несостоятельным по двум причинам.

Во-первых, исходное уравнение (7) на самом деле является неполным квадратным уравнением**:

$$\Delta\varphi^0_{HH}dH^2 + 2\Delta\varphi^0_{HT}dH\,dT = 0,$$

которое не имеет решений, удовлетворяющих физическим условиям задачи (уравнение Рутгерса можно получить только в результате незаконных преобразований).

Во-вторых, гипотеза о фазовых переходах второго рода в теории сверхпроводимости никакими опытами не подтверждается. Было замечено, что с уменьшением магнитного поля ($H_к$) абсолютное значение производной dH/dT увеличивается, но не имеет ярко выраженного стремления к бесконечности в точке ($T_к$, $H = 0$). Отсюда был сделан вывод, что вместе с магнитным полем теплота превращения λ должна также

* Энтропия массивного сверхпроводника не зависит от магнитных параметров, так как намагничение диамагнетика удовлетворяет условиям адиабатического процесса ($dS = 0$).

** Если в точке ($T_к$, $H = 0$) выполняется условие $\Delta\varphi^0_T = 0$, то можно доказать, что одновременно будет выполняться равенство: $\Delta\varphi^0_{TT} = 0$ [6].

стремиться к нулю. Этот вывод опровергается новыми экспериментальными данными [7]*.

Можно показать, что формула Рутгерса, которую надо рассматривать как приближенное выражение, в действительности является следствием условий фазовых равновесий первого (а не второго) рода. Условия равновесия двух фаз вдоль линии равновесия можно выразить следующими равенствами (интегральные условия равновесия):

$$\left.\begin{array}{c}\varphi_1(T,\,p)=\varphi_2(T,\,p);\quad \Delta\varphi=0;\\ \varphi_1(T-dT,\,p+dp)=\varphi_2(T+dT,\,p+dp)\\ \text{или}\qquad \Delta\varphi_1=\Delta\varphi_2\end{array}\right\}\qquad(9)$$

(Приращения удельных термодинамических потенциалов фаз одинаковы.) Кроме этих необходимых условий равновесия вводятся еще дополнительные условия — дифференциальные условия, в виде уравнения Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{dp}{dT}=-\frac{\Delta\varphi_T}{\Delta\varphi_p}\ \text{или}\ d(\Delta\varphi)=0.\qquad(10)$$

(Дифференциалы термодинамических потенциалов фаз вдоль линии равновесия равны между собой **.)

Если приращения термодинамических потенциалов выразить формулой Тейлора до членов второго порядка, то равенство (9) принимает вид:

$$d\varphi_1+{}^1/_2\,d^2\varphi_1=d\varphi_2+{}^1/_2\,d^2\varphi_2.\qquad(11)$$

Так как вдоль линии равновесия $d\varphi_1=d\varphi_2$, то должно выполняться равенство ***:

$$d^2\varphi_1=d^2\varphi_2$$

или

$$d^2(\Delta\varphi)=0.\qquad(12)$$

В термодинамической теории сверхпроводимости в качестве параметров принимаются T и H, поэтому уравнение (12) для данного случая принимает форму квадратного уравнения:

$$\Delta\varphi_{TT}dT^2+2\Delta\varphi_{HT}dH\,dT+\Delta\varphi_{HH}dH^2=0.$$

Если дискриминант этого уравнения $D=[4(\Delta\varphi_{HT})^2-4\Delta\varphi_{HH}\Delta\varphi_{TT}]\,dH^2$ приравнять нулю, то можно получить уравнение Рутгерса для разности теплоемкостей фаз в точке (T_k, $H=0$):

$$\frac{\Delta c}{T}=\frac{v}{4\pi}\left(\frac{dH}{dT}\right)^2.$$

Саратовский педагогический институт

Поступила 24. IX. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Гинзбург, Сверхпроводимость, Изд-во АН СССР, 1946.
2. В. Л. Гинзбург, Усп. физ. наук, 42, 169, 1950.
3. С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, ГТТИ, 1953.
4. М. А. Леонтович, Введение в термодинамику, Москва, 1951.
5. П. Эпштейн, Курс термодинамики, Москва, 1948.
6. М. П. Мохнаткин, Журн. физ. химии, 28, 561, 1954.
7. Н. Е. Алексеевский, ЖЭТФ, 19, 358, 1948.
8. Lype, Phys. Rev., 69, 1946.
9. Б. Т. Гейликман, Докторская диссертация; МГПИ, 1951.
10. Б. Т. Гейликман, ЖЭТФ, 27, 1954.

* Наблюдается смещение точки перехода ($T_к$) под влиянием давления (при $\Delta v\neq 0$), что свидетельствует о наличии теплоты перехода в точке ($T_к$, $H=0$).

** Эренфест рассматривал условие (10) как следствие равенства первых частных производных термодинамических потенциалов фаз: $\Delta\varphi_T=0$; $\Delta\varphi_p=0$. Однако эта гипотеза не имеет опытного подтверждения.

*** Последовательность дифференциальных условий равновесия $d(\Delta\varphi)=0$; $d^2(\Delta\varphi)=0$ Лайп [8] незаконно приписал фазовым переходам разных «порядков» (первый, второй и т. д.). Имеются попытки обосновать эту теорию «порядков» с молекулярно-кинетической точки зрения [9,10]. В связи с уравнением $d^2(\Delta\varphi)=0$ следует указать, что из этого уравнения непосредственно вытекает уравнение Эренфеста, как приближенное выражение для разности теплоемкостей фаз, которое принято считать характеристикой так называемых фазовых переходов второго рода [5,6].

ПОПЛАВКОВЫЕ ВЕСЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

В. В. Болдырев и Г. В. Сакович

В литературе имеются указания о возможности применения поплавковых весов для изучения процессов седиментации [1], набухания гелей [2] и адсорбции [3].

Нами сконструированы и опробованы автоматические поплавковые весы, пригодные для изучения скорости реакций с участием твердых веществ, сопровождающихся изменением веса, гигроскопичности, коррозии и т. д.

ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ И УСТРОЙСТВО ВЕСОВ

Действие поплавковых весов основано на законе Архимеда. Они состоят из стеклянного поплавка, погруженного в сосуд с рабочей жидкостью. К нижней части поплавка припаяна стеклянная трубка с железным сердечником. Верхняя часть переходит в стеклянный стержень, оканчивающийся гнездом для съемной чашечки со взвешиваемым веществом. Объем шарика поплавка и вес груза в трубке рассчитаны так, чтобы поплавок плавал в жидкости, погружаясь до положения, показанного на рис. 1.

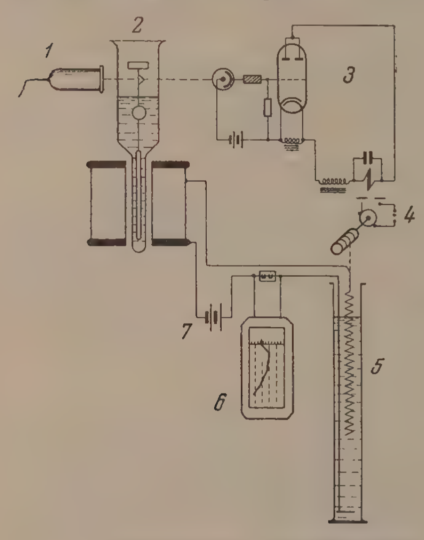


Рис. 1. Автоматические регистрирующие поплавковые весы

При изменении веса вещества в чашечке уровень жидкости перемещается вдоль стержня. Соотношение между изменением веса и глубиной погружения стержня можно найти по формуле

$$\Delta g = \pi r^2 d_{ж} \Delta h, \quad (1)$$

где r — радиус стержня, $d_{ж}$ — плотность жидкости, Δh — изменение глубины погружения поплавка, Δg — изменение веса. Для каждого данного прибора r и d — постоянны. Поэтому $\Delta g = k\Delta h$, где $k = \pi r^2 — d_{ж}$, k — постоянная весов может быть рассчитана или найдена предварительной калибровкой.

Чувствительность весов согласно уравнению (1) зависит от толщины стержня и плотности рабочей жидкости и будет тем больше, чем меньше сечение стержня и плотность жидкости. Грузоподъемность весов также ограничивается диаметром стержня. Чем больше навеска, тем толще должен быть стержень, чтобы избежать прогиба стержня или его поломки.

Увеличение же диаметра стержня уменьшает чувствительность весов. Однако соотношение между чувствительностью и грузоподъемностью, в конечном итоге определяющее точность взвешивания, у поплавковых весов довольно велико. Если для пружинных кварцевых весов это отношение равно 1 : 6000, то для поплавковых весов оно равно 1 : 20 000 (т. е. в три раза больше). Для того чтобы жидкость при всплывании поплавка не оставалась на стержне, и вследствие этого не увеличивался вес поплавка, стержень покрыт тонким слоем несмачивающегося рабочей жидкостью вещества. В случае применения в качестве рабочей жидкости воды (например при изучении гигроскопичности) стержень мощет быть покрыт тонким слоем парафина.

Для автоматического тарирования и записи изменения веса нами применяется приспособление, показанное на рис. 1. Если весы *2* уравновешены, флажок, укрепленный на стержне, перекрывает луч света, падающий от осветителя *1* на фотореле *3*, анодный ток лампы фотореле достигает максимального значения, и якорь реле, при срабатывании, выключая мотор Уоррена *4*, притягивается. При изменении веса вещества

флажок смещается, и свет падает на фотоэлемент. Анодный ток лампы фотореле *3* уменьшается, якорь реле отпадает, включая мотор Уоррена *4*. Мотор Уоррена вращает (2 об/мин.) барабан для подъема или спуска нихромовой проволоки жидкостного реостата *5*, наполненного 5%-ной H_2SO_4. Вместо *5* может быть использован барабанный мостик с достаточно хорошим подвижным контактом. Нить подвеса проволоки реостата к барабану прикрепляют так, чтобы она при вращении барабана опускала проволоку реостата, если процесс сопровождается уменьшением веса. Если изучаемый процесс сопровождается увеличением веса, проволока должна подниматься. При изменении положения проволоки в жидкостном реостате соответственно меняется сила тока в обмотке соленоида весов, питаемого током от 6-вольтового аккумулятора *7*. Диаметр нижней части сосуда, размеры хвостовой части поплавка и размеры соленоида подбираются таким образом, чтобы результирующая тягового усилия приходилась на ось соленоида. Изменение силы тока, проходящего через соленоид, продолжается до тех пор, пока поплавок, вследствие увеличения или уменьшения тягового усилия соленоида, не возвратится в исходное положение, при котором флажок перекроет луч света, падающий на фотореле, и мотор *4* выключится. Новое значение силы тока, проходящего через соленоид, пропорционально изменению веса вещества в чашечке и непрерывно записывается самопишущим гальванометром СГ-200 *6*, шкала которого заранее прокалиброванa в единицах веса. Применяемые в нашей лаборатории автоматические весы позволяют регистрировать изменения веса до 10 *мг* и являются более чувствительными, чем электромагнитные регистрирующие весы коромыслового типа [4]. Чувствительность весов может быть повышена за счет повышения чувствительности фотореле, увеличения резкости светового потока, перекрываемого флажком, и термостатирования весов.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОПЛАВКОВЫХ ВЕСОВ

Автоматические поплавковые весы могут применяться для изучения кинетики многих процессов, связанных с изменением веса. Применяя в качестве рабочей жидкости воду, можно использовать весы для изучения скорости поглощения влаги твердыми веществами, нахождения гигроскопической точки и т. д. Если же в качестве рабочей жидкости использовать концентрированные растворы серной кислоты, можно изучать скорость процессов дегидратации кристаллогидратов, процессы сушки и т. д.

Поплавковые весы могут быть использованы и для изучения скорости термического разложения твердых веществ. При изучении кинетики термического разложения твердых веществ большое значение имеет способ введения навески в нагреваемое пространство. Если вводить чашечку с навеской в печь вместе с реакционным сосудом, период достижения веществом температуры опыта может быть очень велик, что затруднит наблюдения за кинетикой процесса. Ввод вещества в нагретую до температуры опыта печь при пользовании другими вариантами весового метода всегда связан с известными трудностями. Пользуясь поплавковыми весами, можно добиться значительного сокращения периода достижения навеской температуры опыта, применяя для этой цели простое приспособление, показанное на рис. 2, где ввод вещества в нагретую часть реакционного сосуда производится путем изменения уровня жидкости в сосуде при помощи уравнительной груши. Используя в качестве рабочей жидкости ртуть или масло для высоковакуумных насосов, можно изучать при помощи поплавковых весов процессы, происходящие в вакууме. При помощи поплавковых весов могут быть изучены не только процессы, происходящие с поглощением или, наоборот, выделением газа, но и процессы кристаллизации и растворения твердых веществ.

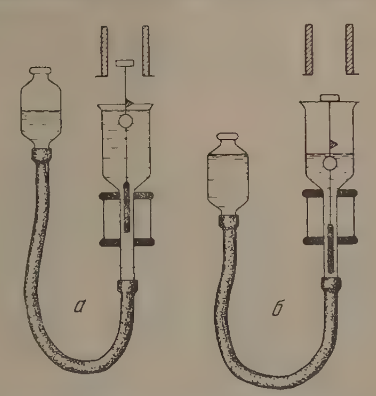


Рис. 2. Применение поплавковых весов для изучения кинетики термического разложения. *а* — навеска вещества введена в печь; *б* — исходное положение

ПОПЛАВКОВЫЕ ВЕСЫ И ВЕСЫ ДРУГИХ ТИПОВ

При изучении скорости реакций с участием твердых веществ поплавковые весы имеют ряд преимуществ по сравнению с обычно применяемыми для этой цели коромысловыми и пружинными весами.

Коромысловые весы можно применять только для коротких периодических взвешиваний. При непрерывном взвешивании их призма затупляется и они быстро выходят из строя. Коромысловые весы довольно громоздки, их трудно герметизировать. Своими

силами коромысловые весы изготовить очень трудно, а габариты имеющихся фабричных весов не всегда могут удовлетворить экспериментатора. Поплавковые весы легко могут быть изготовлены, просты в обращении, очень быстро успокаиваются и поэтому допускают большую скорость отсчета.

Пружинные весы, использующие упругую деформацию кручения и изгиба, пригодны для непрерывного взвешивания, но характеризуются малой величиной соотношения между максимально допустимой нагрузкой и чувствительностью весов. Поэтому, несмотря на высокую чувствительность пружинных весов, точно измерить малые изменения веса подвешенного к ним образца трудно, что в значительной степени ограничивает их применение. Поплавковые весы имеют большую грузоподъемность, чем пружинные весы, при той же чувствительности и, следовательно, могут обеспечить большую точность взвешивания. При изучении процессов, связанных с нагреванием, применяя пружинные и коромысловые весы, необходимо принимать меры для защиты весов от конвекционных токов, так как образец вводится в печь сверху. При применении поплавковых весов образец вводится в печь снизу, и поэтому особых мер против вредного влияния конвекционных токов принимать не приходится. Недостатком поплавковых весов является обязательное присутствие в них рабочей жидкости, что может затруднить их применение в отдельных случаях.

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева

Поступила
17. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Донат и З. Я. Трухан, Заводская лаборатория, 18, 1256, 1952.
2. Е. Ф. Ермоленко и М. И. Мазель, Уч. зап. Белорусск. гос. ун-та, вып. 20, сер. хим., 224, 1954.
3. H. Chambers a. A. King, Journ Chem. Soc., London, 140, 1939.
4. И. Г. Кацнельсон и И. П. Телятников, Заводская лаборатория, 18, 103, 1952; Тр. Гос. научно-исслед. ин-та азотной промышленности, 3, 224, 1954.

К ВОПРОСУ О ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $CoO - B_2O_3$

И. Н. Беляев

По данным П. Ф. Коновалова [1], изучавшего систему $CoO - B_2O_3$, в системе образуются два соединения: $3CoO \cdot B_2O_3$, $2CoO \cdot B_2O_3$, и большая область расслоения, примыкающая к ординате состава B_2O_3. Судя по надписям на диаграмме (рис. 1) и тексту [1], две жидкие фазы находятся в равновесии с твердой фазой $2CoO \cdot B_2O_3$ при 1050°. Однако из диаграммы состояния системы (рис. 1) видно, что твердая фаза

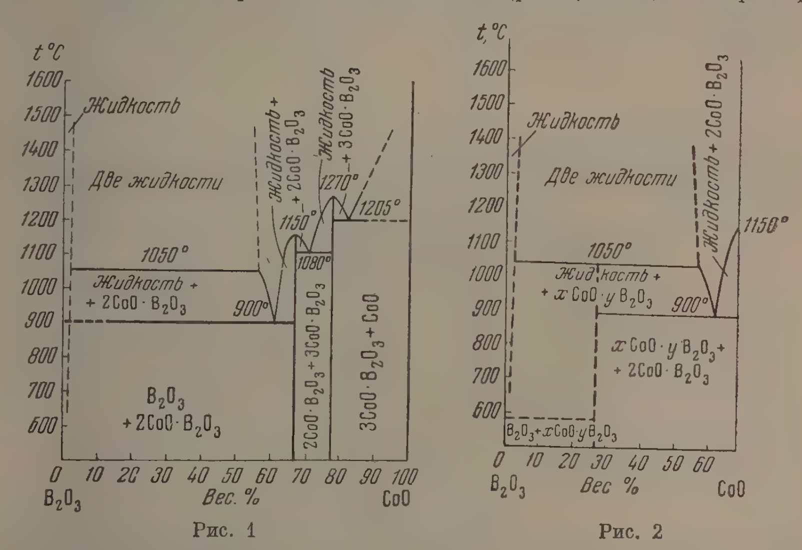


Рис. 1 Рис. 2

$2CoO \cdot B_2O_3$ не может находиться в равновесии с двумя жидкими фазами, что противоречило бы правилу фаз, так как линия ликвидуса фазы, находящейся в равновесии с двумя жидкими фазами, назовем ее фазой X, пересекается с линией ликвидуса фазы $2CoO \cdot B_2O_3$ в эвтектической точке при 900°. Если температура плавления B_2O_3 была бы выше 1050°, то в равновесии с двумя жидкостями при 1050° находилась бы твердая фаза B_2O_3. Но температура плавления кристаллического B_2O_3, 294° [2] значительно ниже 1050°, поэтому линии ликвидуса фаз X и B_2O_3 должны пересекаться еще в одной эвтектической точке с температурой плавления ниже температуры плавления B_2O_3. Таким образом остается предположить, что в системе $CoO - B_2O_3$ фаза X, находящаяся в равновесии с двумя жидкими фазами при 1050°, представляет собою не что иное, как третье соединение $xCoO \cdot yB_2O_3$, точный состав которого определить по диаграмме состояния не представляется возможным в связи с тем, что оно плавится при 1050° с разложением на B_2O_3 и $2CoO \cdot B_2O_3$, не смешивающиеся друг с другом в жидком состоянии. О том, что одна из жидкостей представляет собой в основном $2CoO \cdot B_2O_3$, можно судить потому, что температура плавления $2CoO \cdot B_2O_3$, (1150°) выше температуры разложения $xCoO \cdot yB_2O_3$ (1050°).

В соответствии с изложенным трактовка части диаграммы состояния системы $CoO - B_2O_3$ в области расслоения представлена рис. 2. Пунктирная линия состава соединения $xCoO \cdot yB_2O_3$ проведена произвольно, для того чтобы показать, что левее не лежит область кристаллизации эвтектики $B_2O_3 + xCoO \cdot yB_2O_3$.

Таким образом система $CoO - B_2O_3$ является еще одним примером редких случаев, когда образующееся в системе соединение разлагается при плавлении на две несмешивающихся жидкости.

Государственный университет
Ростов-на-Дону

Поступило
5. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Коновалов, ДАН, 70, 847, 1950.
2. Б. В. Ормонт, Структуры неорганических соединений, ГИТТЛ, Л., 1950, стр. 302.

О ДВУХ МЕТОДАХ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

М. Х. Карапетьянц

В настоящей заметке затрагивается вопрос о взаимосвязи между двумя из шести ранее описанных [1] методов сравнительного расчета различных свойств веществ. Им соответствуют приближенные линейные соотношения

$$G'' \approx A_1G' + B_1, \tag{1}$$

$$G'' \approx A_2G' + B_2. \tag{2}$$

В (1) сопоставляются два свойства нескольких веществ при неизменных условиях, в (2) — два свойства одного вещества в зависимости от значения переменного параметра Π. Первое уравнение справедливо в отношении тех свойств G' и G'', изменение которых аналогично в ряду родственных веществ, а второе — в отношении тех свойств G' и G'', изменение которых аналогично при изменении Π.

Рис. 1. Взаимосвязь уравнений (1) и (2) (схема)

Казалось бы, подобно взаимопереходам от уравнения

$$G_{\Pi_2} \approx A_3G_{\Pi_1} + B_3, \tag{3}$$

в котором свойства G сопоставлено при двух значениях переменного параметра Π в одном ряду веществ, к уравнению

$$G_N \approx A_4G_M + B_4, \tag{4}$$

в котором свойство G двух веществ M и N сопоставляется в зависимости от значений Π [1], возможен взаимопереход (1) $\rightleftarrows$ (2). Это позволило бы распространить ряд частных уравнений вида (1) (см., например, [2]) на соотношения вида (2). Хотя в общем случае это не так, однако если уравнение (1) применяется для близких по свойствам веществ, то для некоторых Π вероятен и количественный параллелизм в изменении G' и G'' с изменением Π. При этом не исключена возможность, что смещение точек для всех веществ ряда при переходе к новому значению Π будет таким, что эти точки вновь окажутся на прямой. Если изменение Π будет не очень значительным, то точки для различных значений Π могут сместиться таким образом, что тоже вновь окажутся на прямой*. Один из подобных случаев схематически изображен на рис. 1, на котором пунктирные прямые соответствуют уравнению (1), а сплошные — уравнению (2). Так как в общем случае с изменением значения переменного параметра (или состава молекул) меняются значения и G' и G'', то каждая точка при переходе с одной прямой на другую претерпит не только вертикальное, но и горизонтальное смещение. Поэтому взаимному переходу (1) $\rightleftarrows$ (2) в отличие от других (см. [1]) в общем случае будут соответствовать не вертикальные, а наклонные шкалы; по этой же причине точки пересечения пучка прямых, соответствующих уравнениям (1) и (2), не совпадут (см. рис. 2).

Рассмотрим один частный случай существования закономерности в изменении G' и G'', обусловливающей возможность взаимоперехода (1) $\rightleftarrows$ (2). Допустим, что изменение данного свойства G с переменным параметром Π выражается линейным соотношением

$$G = a + b\Pi. \tag{5}$$

Это уравнение, как известно, в том или ином интервале температур описывает температурную зависимость различных свойств; к последним относятся, в частности, и многие термодинамические свойства (см., например, [3]). Если (5) действительно в отношении двух веществ, то из (5) следует (4), а поэтому и (3). Одновременное применение (5) для двух свойств, необходимое для того, чтобы было справедливо (2), ограниченно.

* Если не происходит фазовых превращений.

Рис. 2. Взаимосвязь между значениями $Q^\circ = T\Delta S^\circ$ и ΔZ° (*ккал/моль*) для реакции образования некоторых окислов из простых веществ. На каждой прямой точки отвечают пяти температурам (их значения нанесены на прямой для D_2O). Размер точек соответствует вероятной погрешности значений ΔZ°_{298}. Оси координат равномасштабные; масштаб отмечен вертикальным отрезком, отвечающим 2 *ккал*. Необходимые при построении чертежа данные заимствованы из одного источника — сводки [4]

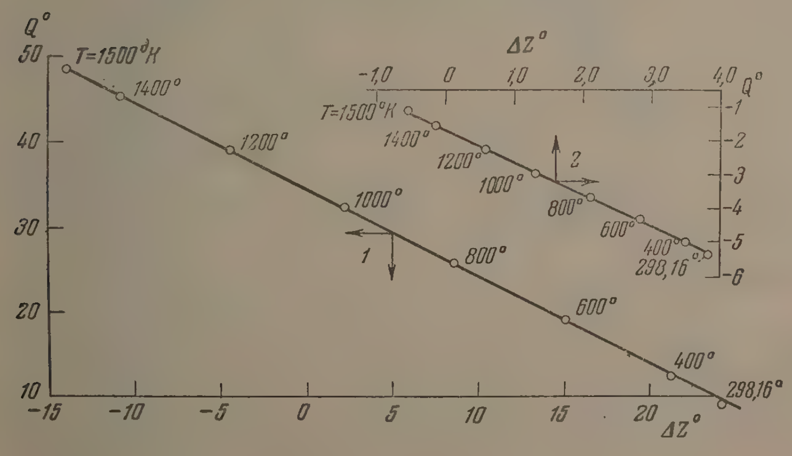


Рис. 3. Взаимосвязь между значениями Q° и ΔZ° (*ккал/моль*): *1* — для реакции $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$; *2* — для реакции н-C_4H_{10} = изо-C_4H_{10}

Но если, например, в (2) под G'' иметь в виду величину $T\Delta S^\circ$ (где ΔS° — разность в значениях стандартной энтропии соединения и суммы стандартных энтропий простых веществ), то можно говорить о справедливости (2) и, тем самым, о взаимосвязи (1) и (2). Действительно, для многих веществ практическая независимость теплоты их

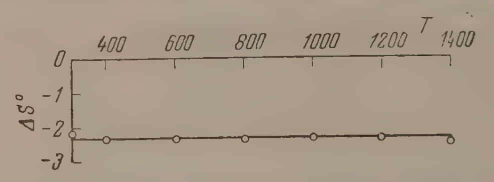


Рис. 4. Изменение стандартной энтропии (энтр. ед.) при реакции образования SiC из простых веществ

Рис. 5. Взаимосвязь между значениями Q° и ΔZ° (*ккал/моль*) для реакции образования некоторых н-алканов из простых веществ

образования от температуры наблюдается в сравнительно широком интервале температур. В этом случае будут справедливы уравнения

$$\Delta H^\circ = \text{const} \tag{6}$$

и

$$\Delta Z^\circ \approx a + bT,$$

где ΔZ° — стандартный изобарный потенциал образования. Но из (7), в соответствии с термодинамическим уравнением

$$\frac{d\Delta Z^\circ}{dT} = \Delta S^\circ, \qquad (8)$$

следует

$$\Delta S^\circ = -b, \qquad (9)$$

откуда

$$T\Delta S^\circ = \text{const}' \cdot T. \qquad (10)$$

Сочетая (7) с (10) и попутно обозначая $T\Delta S^\circ$ через Q°, получаем уравнение

$$Q^\circ \approx A_2 \Delta Z^\circ + B_2, \qquad (11)$$

являющееся частным видом соотношения (2)*. Это уравнение иллюстрируется рис. 2 на примере нескольких окислов, для которых в очень большом интервале температур не происходит фазовых превращений. При оценке точности уравнения (11) следует учесть, во-первых, что погрешность высокотемпературных значений ΔS° и ΔZ° превосходит указанные на рис. 2; во-вторых, для большинства известных окислов изменение ΔH° с T в изученном интервале температур меньше погрешности значений ΔH°_{298}, в то время как неточность значений ΔZ°_{298} существенно меньше изменения ΔZ° с T.

Уравнение (11) справедливо не только для образования вещества, но и для более сложных процессов (если оно справедливо для каждого реагента). Примеры таких процессов приведены на рис. 3 (реакции дегидрирования этана и изомеризации бутана).

Хотя, как видно из рассмотренных примеров, уравнение (11) может привести к достаточно надежным результатам, однако оно все же относится к приближенным, так как величина ΔH всегда несколько меняется с T. Это уравнение становится неточным, если в (7) величина b невелика; если же $b \approx 0$, то оно приводит к неудовлетворительным результатам, так как изменение ΔH° становится соизмеримым с изменением ΔZ° (примером подобного процесса служит реакция $2C_2H_6 = \text{н-}C_4H_{10} + H_2$). Наоборот, если имеет место аддитивность теплоемкости,— что приближенно соблюдается для конденсированных систем,— то уравнение (11) должно удовлетворяться с большой точностью**. Последнее обстоятельство иллюстрируется на примере синтеза карбида кремния (см. рис. 4), для которого величина ΔS° практически не зависит от T.

Если же уравнение (7) было бы абсолютно точным, то это означало бы не только безукоризненную (с учетом погрешности значений ΔS° и ΔZ°) укладку точек на Q° — ΔZ°-прямой, но и то обстоятельство, что точки, соответствующие значениям T, отстоящим друг от друга на равное число градусов, располагались бы на равных расстояниях. В этом случае, применив уравнение (11) для нескольких сходных веществ, мы получили бы уравнение, совпадающее с (11), но соответствующее соотношению (1) (при соблюдении указанного условия — с равномерным расположением точек на прямой). Вследствие приближенности уравнения (11) эта правильность несколько нарушается; поэтому, в частности, вместо одной точки получается скользящая точка пересечения соответствующих прямых. Однако, в не очень широком интервале температур, рассматриваемые уравнения можно считать достаточно точными, а соответствующие линии — пересекающимися практически в одной точке***.

Рис. 5 иллюстрирует вышесказанное на примере реакции образования н-алканов при различных температурах. Каждая сплошная прямая соответствует одному веществу, т. е. иллюстрирует уравнение вида (2). Каждая (проведенная через те же точки) пунктирная прямая соответствует одному значению температуры, т. е. иллюстрирует уравнение вида (1). Сплошные прямые (если исключить прямую для этана) при своем продолжении (влево вниз) пересекаются в одной точке; так как они почти параллельны (о чем косвенно можно судить по зависимости наклона изображенных прямых от числа атомов углерода, представленной в левом верхнем углу рис. 5), то точка пересечения расположена далеко за пределами рисунка. Пунктирные прямые при своем продолжении также пересекутся в одной точке; здесь уже их наклон значительно больше меняется от одной прямой к другой (зависимость их наклона от температуры показана в правом нижнем углу рис. 5). Закономерное изменение наклона прямых на рис. 5

* Величину Q° в первом приближении можно считать тепловым эффектом при образовании вещества в результате обратимого изотермического процесса; однако это не строго, так как величина Q° относится к стандартным условиям.

** Правда, надо учесть, что в этом случае величина Q° будет сравнительно небольшой; поэтому сильнее скажется погрешность в значениях свойств реагентов.

*** При строгом соблюдении условия (6) переход от (11) к уравнению $\Delta Z^\circ = A\Delta H^\circ + B$ дал бы расположение точек, соответствующее параллельным (наклонным) прямым — для (1) и вертикальным прямым — для (2). При приближенном соблюдении условия (6) — первые утрачивают параллельность, а вторые — несколько отклонятся от вертикалей.

позволяет описать одним уравнением зависимость значений ΔZ° и $T\Delta S^\circ$ от числа атомов углерода и от температуры в данном гомологическом ряду.

На рассмотренном примере взаимоперехода (1)$\rightleftarrows$(2) наглядно видно, что в уравнениях и графиках, соответствующих различным методам сравнительного расчета, и в частности тем, которым отвечают рассмотренные уравнения, содержится не только требование аналогии (в частности, аналогии изменения G' и G'' с T), но и условие определенного расположения точек на прямой (в частности, отвечающего заданному характеру изменения значений Π). Только при этом условии возможен переход от одного метода сравнительного расчета к другому, в том числе и рассмотренный переход, связывающий крайние виды методов сравнительного расчета, в одном из которых изменение свойств вещества обусловлено только изменением его составных частей, а в другом — только изменением внешних условий (см. в [1] рис. 1, *I* и 1, *II*).

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила
22.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 29, 1328, 1955.
2. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 30, 1104, 1956.
3. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.
4. J. P. Coughlin, Heat and free energies of formation of inorganic oxides, U. S. Bur. Mines, Bull. 542, Washington, 1954.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ АЛЮМИНИЕВО-КИСЛОРОДНЫЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Л. Н. Антипин

При исследовании процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов с неугольными анодами было обнаружено, что между расплавленным алюминием и металлическим анодом при отсутствии внешнего тока возникает значительная разность потенциалов. В частности, для медного анода при температуре 1000° она достигает величины 1,3 V.

Причина появления этой э. д. с. была не совсем ясна. Предположение Грюнерта [1] о том, что в подобных случаях э. д. с. возникает вследствие растворения алюминия на одном из электродов и выделения натрия на другом, не могло быть принято во внимание, так как более электроотрицательный характер натрия в криолит-глиноземных расплавах не вызывает сомнений [2].

О. А. Есин, в связи со своей работой [3], обратил наше внимание на то, что введенный в электролит медный анод, повидимому, является кислородным электродом.

Для проверки этого предположения был построен элемент, указанный на рисунке. Он представляет собой графитовый стакан, на дне которого для электроизоляции установлен тигель, изготовленный из угольно-карборундовой массы по рецепту Г. А. Абрамова и других [2]. В этот тигель помещался королек алюминия весом 31,65 *г*, который служил одним из электродов. Другим электродом являлась медная трубка. Погруженный в электролит конец трубки был снаружи изолирован угольно-карборундовой массой. Электролит в количестве 120 *г* содержал 40,5% AlF_3, 57,85% NaF и 2,65% Al_2O_3. Температура опыта была 1000°.

Конструктивное оформление элемента. *1* — графитовый тигель; *2* — расплавленный алюминий; *3*— молибденовый токоподвод к алюминию; *4* — медная трубка; *5* и *6* — угольно-карборундовая изоляция; *7* — хромель-алюмелевая термопара

После расплавления электролита и введения алюминия электроды были накоротко замкнуты. В течение длительного времени ячейка непрерывно давала ток более 0,5 А при напряжении 0,15 V.

Если верхнее отверстие трубки плотно закрывалось, ток, проходящий через ячейку, начинал падать и медленно восстанавливался до прежнего значения после того, как отверстие снова открывалось. По истечении 2 час. опыт был прекращен. Убыль алюминия в весе в результате его электролитического растворения составила 0,392 *г*, что несколько превышает количество, которое должно было бы раствориться по закону Фарадея (0,336 *г*).

Содержание глинозема в электролите после опыта повысилось до 3,22%, т. е. количество кислорода в расплаве увеличилось на 0,38 *г*. Эта величина является достаточно близкой к вычисленной по реакции

$$2Al + {}^3/_2O_2 = Al_2O_3,$$

исходя из количества израсходованного алюминия (0,348 *г*).

Очевидно, что токообразующим процессом в ячейке является образование глинозема. Построенный элемент является алюминиево-кислородным и работает за счет кислорода воздуха.

Разницу между рассчитанным по реакции напряжением разложения [4] и найденной экспериментально величиной э. д. с. (2, 131—1,35 = 0,781 V), повидимому, следует

отнести, в основном, за счет изменения активности кислорода, адсорбированного на поверхности медного электрода.

Автор выражает благодарность О. А. Есину за ценные советы.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
9.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Grünert, Zs. f. Elektrochem., 48, 393, 1942.
2. Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гупало, А. А. Костюков и Л. Н. Ложкин, Теоретические основы электрометаллургии алюминия, Металлургиздат, 1953.
3. О. А. Есин, Л. К. Гаврилов, В. М. Лепинских, ДАН, 88, 713, 1953.
4. В. С. Ляшенко, Металлург, 1, 95, 1936.

О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫМ И ОМИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЯМИ В ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ, РАБОТАЮЩИХ ПОД ТОНКИМИ СЛОЯМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

И. Л. Розенфельд и Т. И. Павлуцкая

В работах А. И. Голубева и Г. В. Акимова [1], В. Г. Левича и А. Н. Фрумкина [2] было указано на относительно малую роль омического сопротивления в работе микроэлементов. На малое влияние омического фактора при работе макропар имеются указания в статье Н. Д. Томашова и М. А. Тимоновой [3]. Применительно к элементам, работающим под тонкими слоями электролитов, вопрос остается неясным, поскольку методы расчета, а также методы экспериментального определения соотношения между поляризационным и омическим сопротивлением отсутствуют.

Общепринятым является положение о том, что при работе микроэлементов под тонкими слоями электролитов следует ожидать заметных омических падений потенциалов. При этом предполагается, что при влажной атмосферной коррозии надо ожидать заметного преобладания анодного и омического контроля над катодным [4].

Разработанный нами метод расчета каждого вида сопротивления (анодного, катодного и омического), основан на принципе использования кривых распределения потенциалов на поверхности элемента и позволяет получить количественные данные.

В таблице (см. стр. 1428) приведены данные омического и поляризационного сопротивления для различных элементов и электролитов.

Расчет соотношения между омическим и поляризационным сопротивлением (таблица), произведенный для различных элементов, работающих под тонкими слоями электролитов ($NaCl$, Na_2SO_4, H_2O) различной толщины (70—165μ), показывает, что омическое падение потенциала между электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 0,25 *мм*, составляет всего 4—6% от начальной разности потенциалов.

Анодное поляризационное сопротивление элемента медь — железо на расстоянии 0,25 *мм* для пленок 165 μ составляет: в 0,1 N $NaCl$ — 4,5%, в 0,1 N Na_2SO_4 — 10% и в дистиллированной воде — 26%. Катодное поляризационное сопротивление во всех изученных электролитах является наибольшим и составляет от 70—92%.

Таким образом следует заключить, что работа коррозионных элементов под тонкими слоями электролитов почти не зависит от омического сопротивления, а определяется лишь поляризацией электродов, притом в основном катодной.

Возникает естественный вопрос: в какой же мере можно перенести результаты, полученные на макроэлементах, на работу реальных микроэлементов? Учитывая малые размеры микроэлементов, радиус которых обычно определяется величиной 10^{-4} и 10^{-5} *см*, и такой же порядок расстояния между электродами, имеются все основания к тому, чтобы вывод о незначительном влиянии омического фактора на работу макроэлемента, который даже при расстоянии между электродами, равном 0,25 *мм*, составляет всего 4—6%, распространить и на микроэлементы.

По мере уменьшения толщины слоя электролита и в разбавленных электролитах следует ожидать увеличения анодного поляризационного сопротивления, а также в некоторой степени и омического. Однако применительно к микроэлементам можно утверждать, что процесс будет протекать с анодно-катодным контролем, а не анодно-омическим.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступило
10.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Голубев и Г. В. Акимов, Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, Оборонгиз, 1950.
2. В. Г. Левич и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 15, 748, 1941.
3. Н. Д. Томашов и М. А. Тимонова, Журн. физ. химии, 22, 227, 1948.
4. Н. Д. Томашов, Атмосферная коррозия металлов, Металлургиздат, 1951, стр. 10.

Относительная доля (в процентах) анодного, катодного и омического сопротивления для различных элементов

Вид моделей и отношение площадей	Расстояние от границы контакта в *мм*	Вид контроля коррозионного процесса в %														
		0,1*N* NaCl									0,1*N* Na_2SO_4			Дистиллированная вода		
		Объем			Пленка 165 µ			Пленка 70 µ			Пленка 165 µ			Пленка 165 µ		
		Анодн.	Омич.	Катодн.	Анодн.	Омич.	Катодн.	Анодн.	Омич.	Катодн.	Анодн.	Омич.	Катодн.	Анодн.	Омич.	Катодн.
1 : 1	0,25	0	0,3	99,7	0	1,8	98,2	0	1,7	98,3	—	—	—	—	—	—
	0,50	0	0,4	99,6	0	4,7	95,3	0	4,0	96,0	—	—	—	—	—	—
Cu | Zn	1,0	0	0,4	99,6	0	5,5	94,5	0	5,1	94,9	—	—	—	—	—	—
100 : 1	0,25	2,9	1,4	95,7	4,5	5,9	89,6	—	—	—	10,7	3,6	85,7	26,0	3,5	70,5
	0,50	2,2	2,9	94,9	3,0	9,7	87,3	—	—	—	9,5	5,9	84,6	25,4	5,9	68,7
Cu | Fe | Cu	1,0	1,1	5,0	93,9	1,5	13,4	85,1	—	—	—	8,3	8,7	83,0	25,0	8,9	66,1
1 : 100	0,25	1,6	2,2	96,2	4,3	1,5	94,2	—	—	—	2,6	1,2	96,2	27,7	2,7	69,6
	0,50	1,4	2,5	96,1	4,1	2,6	93,3	—	—	—	2,4	1,6	96,0	26,8	4,3	68,9
Fe | Cu | Fe	1,0	1,3	2,9	95,8	3,5	4,3	92,2	—		—	1,9	1,9	96,2	25,7	5,9	68,4
1 : 9	0,25	14,6	0,2	85,2	24,5	3,4	72,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,50	14,5	0,3	85,2	24,2	4,1	71,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al | Cu	1,0	13,9	0,30	85,8	23,4	6,9	69,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА МЕЖДУ СВОБОДНЫМ ГИДРОКСИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ И ВОДОЙ

И. А. Казарновский, Н. П. Липихин и М. В. Тихомиров

В современной теории окислительных процессов и в радиационной химии большую роль в качестве промежуточного продукта играет свободный гидроксильный радикал OH. Несмотря на множество исследований, о его реакционной способности имеются лишь скудные и противоречивые данные. Такое положение обусловлено, повидимому, отсутствием метода получения этого свободного радикала в достаточных концентрациях и без примесей атомарного водорода или ионов тяжелых металлов.

В нашей лаборатории найден способ получения свободного гидроксила в больших количествах и без указанных примесей путем разложения озонида калия водой [1]. В настоящей работе этот способ использован для исследования актуального вопроса о способности свободного гидроксильного радикала обмениваться кислородом с водой.

Определения изотопного состава кислорода, выделяющегося при разложении озона или перекиси водорода в присутствии воды, обогащенной H_2O^{18}, хотя и сделали вероятным наличие такого обмена, но не дали все же ясного ответа [2—5].

Мы определили изотопный состав кислорода, выделяющегося при разложении озонида калия водой, обогащенной H_2O^{18}. Реакция протекает по уравнениям:

$$KO_3 + H_2O^* = KO^*H + OH + O_2; \quad (1)$$

$$OH + OH = H_2O + {}^1/_2O_2; \quad (2)$$

$$OH + H_2O^* = O^*H + H_2O; \quad (3)$$

$$O^*H + O^*H = H_2O^* + {}^1/_2O_2^*. \quad (4)$$

Наряду с этим наблюдается и образование некоторого количества перекиси водорода путем димеризации свободных гидроксилов

$$OH + OH = H_2O_2. \quad (5)$$

Разложение озонида калия водой происходит при комнатной температуре и при 0°C мгновенно, с бурным выделением кислорода. При этом, как показали исследования нашей лаборатории, скорость реакции диспропорционирования гидроксилов в 4—5 раз больше, чем скорость их димеризации.

Препарат озонида калия имел следующий состав: KO_3 — 89,3%; KOH — 8,4%; H_2O (в виде KOH и H_2O)—2,3%.

Опыты с водой, содержащей 1,38% H_2O^{18}, проводились в специальном приборе, снабженном магнитной мешалкой и приспособлением, позволяющим вносить порошок озонида калия в воду небольшими порциями в атмосфере азота. Длительность операции внесения навески KO_3 составляла 3—5 мин. Выделяющийся кислород (в смеси с азотом) улавливался в газовой бюретке над ртутью и оттуда переводился в эвакуированные стеклянные ампулы для масс-спектрометрического анализа.

Анализ производился на масс спектрометре типа Нира, подобном ранее описанному [6]. Погрешность в определениях O^{18} не превышала ±2% от измеряемой величины. В качестве стандарта использовался баллонный кислород, в котором содержание O^{18} бралось равным 0,204%.

Степень обмена относилась к общему количеству гидроксильных радикалов за вычетом количества пошедшего на образование перекиси водорода (которая определялась 0,1 N раствором $KMnO_4$)*. В приведенных опытах на образование H_2O_2 уходило не более 15% гидроксильных радикалов.

В таблице содержатся результаты определений изотопного состава кислорода, выделяющегося при разложении озонида калия тяжелой водой, и найденная степень обмена. Как видно из данных таблицы, степень обмена свободного гидроксильного радикала с водой составляет при 20 и 0°C около 10% и не зависит от pH раствора. Эта независимость от pH раствора подтверждает, что обмен происходит действительно между свободным гидроксилом и водой, а не между гидроксилом и гидроксильными ионами.

При интерпретации относительно невысокой степени обмена необходимо учитывать,

* Молекулярный кислород не способен к быстрому обмену с водой [5]. Вопрос об изотопном составе образующейся перекиси водорода будет исследован в дальнейшем.

Изотопный обмен свободного гидроксила с водой, содержащей 1,38% H_2O^{18}

Навеска озонида калия в *мг*	Исходный раствор	pH конечного раствора	Количество образовавшегося OH в миллимолях	Выделившееся количество кислорода в *см*³ (0,760)	Содержание O^{18} в выделившемся кислороде в ат. %	Степень изотопного обмена в %
			Температура +20° C			
217,3	10 *см*³ H_2O*	13,4	2,23	62,4	0,226	8,9
191,3	10 *см*³ H_2O*	13,3	1,96	56,3	0,226	9,5
157,0	35 *см*³ H_2O*	12,7	1,61	44,3	0,229	11,0
161,8	10 *см*³ H_2O* +0,17 *г* H_2SO_4 (0,35 *N* H_2SO_4)	0,8	1,66	48,0	0,227	9,8
163,5	35 *см*³ H_2O* +0,60 *г* H_2SO_4 (0,35 *N* H_2SO_4)	0,5	1,67	46,1	0,226	10,3 В среднем 9,9±1
134,6	35 *см*³ H_2O	12,7	1,54	41,9	0,204*	
			Температура 0° C			
179,6	35 *см*³ H_2O*	12,8	1,84	50,0	0,229	10,5
155,0	35 *см*³ H_2O*	12,7	1,59	43,5	0,227	9,8
171,1	35 *см*³ H_2O* +0,60 *г* H_2SO_4 (0,35 *N* H_2SO_4)	0,5	1,75	47,6	0,231	12,8
165,1	35 *см*³ H_2O* +0,60 *г* H_2SO_4 (0,35 *N* H_2SO_4)	0,5	1,69	45,3	0,226	10,6 В среднем 10,9±1

* Этот контрольный опыт показал, что при разложении озонида калия бидестиллатом выделяемый кислород имеет нормальный изотопный состав.

что эта реакция конкурирует с весьма быстрыми реакциями диспропорционирования и димеризации свободных гидроксильных радикалов*.

Рассматривая вопрос о характере диффузии свободного гидроксила при радиолизе воды, Дентон [4], на основании неопубликованных опытов, показавших отсутствие быстрого обмена между свободным гидроксильным радикалом и водой, пришел к выводу о том, что этот радикал диффундирует по нормальному механизму, а не по механизму Гроттгуса. Наши опыты, обнаружившие весьма быстрый обмен, приводят к противоположному выводу и указывают на наличие взаимодействия свободных гидроксильных радикалов с водой в духе взглядов Гроттгуса.

Этот результат представляется существенным для понимания реакционной способности свободного гидроксильного радикала. Полученные новые данные должны быть приняты во внимание при дальнейшей разработке теории радикальной диффузионной модели радиолиза воды [8].

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
10.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Казарновский, Г. П. Никольский и Т. А. Аблецова, ДАН, 64, 69, 1949; P. Whaley a. J. Kleinberg, Journ. Amer. Chem. Soc. 73, 79, 1951; И. А. Казарновский, Э. А. Багдасарьян и Н. П. Липихин, Новый источник свободного гидроксила в растворах. Сообщение на Всесоюзном совещании по химической кинетике 23 июня 1955 г. (готовится к печати).
2. O. L. Forchheimer a. H. Taube, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 3705, 1952.
3. O. L. Forchheimer a. H. Taube, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 2099, 1954.
4. F. S. Dainton, Ann. Reports Progress Chem., 45, 27, 1948.
5. E. S. Hart, S. Gordon, a. D. Hutchison, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 6165, 1953.
6. Б. В. Оттесен, Л. Л. Гольдин, М. И. Меньшиков, Т. М. Кукавадзе, Вопросы медицинской жизни, 2, 79, 1950.
7. H. A. Dewhurst, A. H. Samuel, a. J. L. Magee, Radiation Research, 1, 72, 1954.
8. A. H. Samuel a. J. L. Magee, Journ. Chem. Phys., 21, 1080, 1953.

* Относительно оценки скорости этих реакций см., например, [8].

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Т-06745 Подписано к печати 13/VII. 1956 г. Печ. л. 20,55+3 вклейки Уч.-изд. л. 22,6
Формат бумаги 70×108[1]/16. Бум. л. 7[1]/2. Зак. 400. Тираж 4175 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.